



**Programa de Doctorado de Energías y Combustibles para el
Futuro. Universidad Autónoma de Madrid**

TESIS DOCTORAL

Estudio de la Desionización Capacitiva para el Tratamiento de Aguas Salobres: Evaluación de Prestaciones y Eficiencia Energética.

Memoria presentada para optar al título de Doctor por la Universidad
Autónoma de Madrid por:

Cleis Santos Santos

Instituto IMDEA Energía, Unidad de Procesos Electroquímicos

Dirigida por:

Enrique García-Quismondo Hernáiz

Jesús Palma del Val

Tutora:

Pilar Ocón

Universidad Autónoma de Madrid

Madrid, 2017

A Mi Madre, María Luisa

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a mis directores de tesis Dr. Enrique García-Quismondo y Dr. Jesús Palma, su infinita paciencia y por su ayuda a nivel científico y personal, sobretodo estos últimos meses y semanas. Por haberme dado la oportunidad en aquellas prácticas, que ahora me parecen muy lejanas, y en las que empezó mi carrera de investigación. Gracias por haberme guiado en las discusiones sobre desionización capacitiva y todos los consejos y sugerencias recibidos estos años. Y por haber sido un ejemplo para mí, muchas gracias. Gracias también a Dr. Marc Anderson, por todas las ideas, sugerencias, consejos y por enseñarme a mirar más allá (*think outside the box*) y por una palabra que he incorporado estos años en mi día a día: *serendipity*.

Muchas gracias a toda la Unidad de Procesos Electroquímicos, que realmente va a ser difícil superar estar en un equipo de trabajo rodeada de gente con tanta calidad humana y profesional, gracias por hacer el día a día tan bueno. Gracias a la Dra. Rebeca Marcilla, que también recuerdo su ayuda desde el principio en los laboratorios de la Universidad Rey Juan Carlos cuando me enseñaba cómo funcionaba un potencióstato, y por todo lo que he aprendido al trabajar a su lado, has sido un ejemplo también a seguir, muchas gracias. Al Dr. Afshin Pendashteh, por ser también un ejemplo de gran investigador, por el día a día y la calidad humana, muchas gracias. Muchas gracias por supuesto al Dr. Julio Lado, por toda la ayuda recibida estos años y más concretamente estos últimos meses, por los consejos sobre desionización y las risas en tiempos de escritura de tesis. A las nuevas incorporaciones Dr. Edgar Ventosa, Guzmán, Antonio e Iciar, es un placer haber coincidido con vosotros estos últimos meses, muchas gracias. Rememorando el principio de la tesis...gracias al Dr. Girum Ayalneh Tiruye, por el *hoy ríes, mañana lloras* gracias por todo el cariño y la amistad creada. Evgeny, gracias por toda tu ayuda y debates sobre CNTf y por ser un ejemplo de esfuerzo y dedicación hasta conseguir un objetivo. Y en esto también incluyo a Jaime, David y Mayte, ejemplos de lucha día a día en el laboratorio y en lo personal unas bellísimas personas. Gracias por todo el apoyo, los buenos momentos en el laboratorio y los ánimos, por todos los cafés, las frases míticas y los consejos a nivel laboral y personal. Gracias Mayte, que parece que llevas *toda la vida en IMDEA*, por el cariño y ser un ejemplo de fortaleza y personalidad. He tenido la suerte también de haber conocido y haber trabajado con grandes personas como Pedro Megia, David Swan, Inés Vázquez y Dani Hospital, que pese su paso por la unidad ha sido más corto, he aprendido mucho trabajando con ellos, y espero haber podido aportar algo positivo a sus prácticas de la misma manera que ellos me han ayudado en el laboratorio, muchas gracias. Y qué sería de

la Unidad, y qué hubiera sido de mi tesis, sin Nacho, muchas gracias se queda corto, has sido un ejemplo en lo laboral, en la calidad humana, en el ambiente que has creado en la unidad, por todos los consejos y el apoyo incondicional recibido, gracias. He tenido la suerte de haber podido trabajar con una de las personas más importantes en mi vida y vaya qué voy a decir, que diez años de día a día y aun encima estos últimos cuatro de tesis no digan por sí solos, GRACIAS Paula, esta tesis cobra sentido contigo al lado, gracias amiga por todas las risas, el apoyo incondicional en los momentos no tan buenos, la sinceridad, el cariño y los consejos de investigación.

En resumen, gracias a todos por convertirlos en mis amigos y ser motivo de orgullo haber trabajado con vosotros.

Gracias al resto de *Imdeanos*; *solares*, *fotoactivados*, *porosos*, *sistemas*, *termos*, *bios* y *eléctricos*, porque ir a trabajar siempre ha sido algo positivo, gracias especialmente a los míticos y a Alberto Rodríguez *Ascen* y a las nuevas incorporaciones imdeanas. Gracias a los técnicos Pablo, Fernando, María Eugenia y Laura, que me han ayudado cada vez que lo he necesitado. Gracias especialmente a Julio, porque sin tu ayuda la cromatografía iónica habría acabado con esta tesis y con mi salud mental.

Gracias también al Dr. Rodrigo Escobar y a Alan Pino, Javi, Carlos, Cristian, Joselyn, los dos Gonzalos, Paulo, Yeliz, Natalia... y todos los investigadores que conocí en mi estancia en Santiago de Chile en la Universidad Católica y en el Insitituto Fraunhofer. Gracias también al Dr. Juanjo Vilatela y a Dr. Victor Reguero, por su ayuda y los conocimientos que he adquirido trabajando con ellos con las CNTf. A la Dra. Pilar Ocón por su cercanía, cariño y ayuda siempre que lo he necesitado. Mi agradecimiento a D. Ángel De Miguel, Director Gerente de la empresa Proingesa en Valladolid y a Dña. Rita Parrado por su colaboración en el suministro de componentes y piezas para el ensamblaje de celdas y prototipos para la realización de los ensayos. Agradezco a D. Antonio Ordóñez, director de I+D+i de la compañía GS Inima, haberme ilustrado en la operación de plantas de desalación a escala industrial y su entera disposición a ofrecer su ayuda en cualquier ámbito de este trabajo de investigación.

Muchas gracias a Selene y María, por los momentos de arreglar el mundo y grandes ejemplos de sacrificio y superación laboral. Gracias a Sara y María, mis amigas mostoleñas, por su apoyo tanto en la tesis como en lo personal durante todos estos años. A Adri y Vicent, y también a Alex y Aser. Gracias especialmente a Dani por hacer indirectamente de *coaching* con esos videos motivadores y por todo lo vivido juntos desde hace mucho tiempo,

por tu amistad y apoyo incondicional, gracias. Gracias especialmente también a Nerea, por todos los mensajes, diría que todos los días, de apoyo y creación de planes y otro gran ejemplo de investigadora y de persona, gracias Nere.

Gracias a toda mi familia, en especial a mis abuelos, Juan y Dulce, y a mi abuela María, a mis tíos José y Merche y a mi primo Felipe. A mi tía Toni y mis primos Juan Antonio y Mariana, gracias por ser también un ejemplo de lucha, por el apoyo desde Chile y cuando estuve allí por los buenos ratos que pasamos juntos.

Gracias a Alberto, mi compañero y mi gran amigo. Porque sin ti tampoco se explica esta tesis. Por todo el cariño recibido, porque has sido mi luz y mi alegría desde que nos conocemos. Por el hilo azul y la gran complicidad, por las casualidades, por ser otro de mis pilares. Gracias por todo lo que hemos vivido y por lo que vendrá. Por aprender de CDI, sospecho que forzosamente, y los debates *científicos*, por enseñarme a que el sacrificio tiene su recompensa y por no sólo estar en los buenos momentos si no sacarme la sonrisa día a día. GRACIAS.

Gracias a mis padres, por enseñarme a no rendirme y a buscar el ser diferente, gracias por vuestro incalculable cariño. Gracias especialmente a mi madre, por ser mi motivación y fuerza y porque *no hubiera llegado hasta aquí sin tí*. A mi hermana Mar por acompañarme en este camino desde que tengo uso de razón y tener su apoyo incondicional, por su lucha constante y por buscar un futuro mejor. A mi hermana María, por ser mi fuente de inspiración y mi motivo de querer ser mejor: gracias porque...tantas hojas (como dices tú poniendo los ojos en blanco) se han podido escribir con tu cariño y tu risa. Y porque ya tengo respuesta al ¿y cuánto te queda? Ya se ha acabado.

“Asumir que rendirse no es una opción”

(Vetusta Morla- La cuadratura del círculo)

“Si quieres cambio verdadero, pues...camina distinto”

(Calle 13- La vuelta al mundo)

“I've got life, I've got my freedom, I've got the life”

(Nina Simone- Ain't got no, I got life)

“Music evokes emotion and emotion can bring its memory”

(Oliver Sacks)

**“Every act of perception, is to some degree an act
of creation, and every act of memory is to some
degree an act of imagination”**

(Oliver Sacks)

“Siempre acabamos llegando a donde nos esperan”

(José Saramago- El viaje del elefante)

Resumen

Teniendo en cuenta la importancia del nexo agua-energía y las problemáticas ambientales actuales como el cambio climático y el aumento de la demanda de agua a nivel mundial, una mejor gestión de los recursos energéticos e hídricos combinada con el desarrollo de tecnologías de tratamiento de agua de bajo impacto ambiental y consumo energético se hace imprescindible. En este contexto la desionización capacitiva, CDI (del inglés, Capacitive Deionization) es considerada como una tecnología versátil y prometedora para su aplicación tanto en el ámbito de la desalinización como en la remediación de aguas de distinta procedencia. La CDI permite reducir la concentración de iones de una corriente acuosa que fluye entre un par de electrodos porosos estableciendo una diferencia de potencial entre ellos. De esta manera, los iones son electroadsorbidos en la superficie del electrodo formando la doble-capa electroquímica, EDL (del inglés, Electrical Double-Layer) produciéndose de forma simultánea la retirada de contenido salino y la acumulación de energía. Una vez se ha realizado la etapa de desionización o carga, tiene lugar la desorción de los iones que llevaría asociada la liberación de la energía y la regeneración de los electrodos, dejando su superficie disponible para el siguiente ciclo de desionización. El consumo energético de la CDI está condicionado por la eficiencia del ciclo total incluyendo carga y descarga, es decir, cuanta mayor cantidad de energía se recupere en la etapa de descarga (regeneración) respecto de la empleada en la carga (desionización) previa, menor aporte energético requerirá esta tecnología por metro cúbico de agua tratada. Este es uno de los aspectos clave y diferenciadores de la desionización capacitiva frente a otras tecnologías: al fundamentarse en el mismo principio de funcionamiento de los supercondensadores se puede conseguir minimizar el consumo energético. Además, al no requerir la necesidad de altas presiones de operación ni aporte de energía térmica para su funcionamiento, los costes de operación y de mantenimiento es de esperar que sean más favorables en la CDI frente a otras tecnologías de desalinización como la electrodialisis o la ósmosis inversa. Por este motivo, actualmente la CDI ya es considerada como una posible alternativa a la ósmosis inversa en el tratamiento de corrientes con concentraciones menores a $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Sin embargo, pese a ser un aspecto clave para el desarrollo de la CDI, las prestaciones energéticas han sido poco estudiadas a lo largo de estos años en comparación con los numerosos estudios realizados sobre el desarrollo de materiales para electrodos.

En la presente tesis doctoral, además de profundizar en el desarrollo de materiales aplicados a la CDI, se ha analizado en detalle el impacto que las variables de operación tienen sobre el grado de desalinización y el consumo energético aplicado al tratamiento de aguas altamente salobres ($15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

Esta tesis doctoral se ha dividido en cinco partes. En la **1ª Parte. Introducción & Objetivos**, se han incluido el *Capítulo 1. Introducción*, donde se expone y desarrolla el contexto actual en el que se sitúa la CDI así como las consideraciones de su fundamento, principales líneas de investigación y estado del arte relacionado con esta tecnología. En esta parte también se incluyen el *Capítulo 2. Objetivos y Plan de Trabajo*, donde se plantean los principales objetivos a alcanzar y el esquema de trabajo asociado a los mismos. Las partes **2nd. CDI Electrodes: Small-Scale Evaluation** y la **3ª. Dispositivos Experimentales de CDI: Celdas de Flujo y Prototipo de Desionizador**, contienen los capítulos con los resultados experimentales, ambas siguen una estructura: introducción, metodología experimental realizada, el capítulo de resultados y por último las conclusiones y las referencias empleadas en la discusión.

En la segunda parte, **2nd. CDI Electrodes: Small-Scale Evaluation**, redactada en inglés se presentan los resultados del *Chapter 3. Development of Electrode Materials for CDI Applications*. En él se han investigado en celda Swagelok[®] las prestaciones electroquímicas (mediante voltametrías cíclicas) de electrodos basados en distintos materiales carbonosos. Se han evaluado varios tipos de materiales carbonosos en polvo: carbones activados y derivados de carburos (Picactif BP10, CDC-2, Z Carbon, YP80F y Picactif BP10 con RuO₂), fibras sintetizadas de nanotubos de carbono recubiertas con nanopartículas de óxidos metálicos (CNTf-MeOx) y materiales de electrodos usados actualmente en dispositivos de almacenamiento electroquímico (Graphite Felt, Graphitic Carbon, Fuel Cell Carbon, Carbon Cloth, Gr46 y Gr47). Todos los materiales se han caracterizado morfológicamente mediante isoterma de adsorción de N₂, medidas de conductividad basadas en medidas en cuatro puntas, imágenes de microscopía SEM y análisis termogravimétrico. En cuanto al procedimiento utilizado en la fabricación de los electrodos a partir de los carbones en polvo, se han empleado dos métodos en función del colector de corriente empleado: la aplicación automática de tintas de carbón sobre titanio en lámina como sustrato y el conformado en pasta sobre titanio en malla o grafito expandido. Por otro lado, ni los electrodos basados en CNTf-MeOx ni los materiales comerciales han necesitado un procesamiento específico para su conformado como electrodo.

En este capítulo, los electrodos basados en carbones activados han destacado notablemente en cuanto a sus prestaciones electroquímicas frente a los materiales comerciales debido a la elevada superficie específica de los primeros. Además se ha observado que cuando los materiales presentan superficies específicas elevadas mayores de 600 m²·g⁻¹, la propiedad con mayor impacto en el valor de capacitancia es dicha superficie específica y la proporción de meso-microporos. Por contra, cuando la superficie específica es menor que el valor arriba citado, existen más factores que contribuyen en la magnitud de la capacitancia, siendo la conductividad y la composición de las fibras dos de ellos. Otro resultado obtenido en relación a los electrodos basados en carbones activados, es que aquellos electrodos conformados en pasta presentan

mejores valores de capacitancia específica frente a los fabricados mediante aplicación de tintas. Además se ha observado que el reemplazo del titanio en malla por grafito expandido podría ser una opción a considerar en el escalado de los electrodos.

Los resultados de las CNTf-MeOx muestran que la incorporación de las nanopartículas permite mejorar las prestaciones de las fibras de nanotubos como electrodos de CDI y que además no requieren la necesidad de tener un colector de corriente. Sin embargo, la carga másica de este tipo de electrodos es insuficiente para realizar la desalinización en condiciones de concentraciones salinas elevadas. Teniendo estos resultados en cuenta, se determinó que dentro de los materiales ensayados, los carbones activados parecen ser los materiales más prometedores para fabricar electrodos de CDI y realizar la prueba de concepto en condiciones dinámicas con electrolito con distintos contenidos salinos en celda de flujo.

El contenido de la **3ª Parte. Dispositivos Experimentales de CDI: Celdas de Flujo y Prototipo de Desionizador**, se ha dividido en dos capítulos. En el *Capítulo 4. Dispositivos de CDI basados en electrodos de carbón activado*, se ha realizado el estudio de la prueba de concepto de los electrodos más prometedores, escogidos en función de los resultados en celda Swagelok®, en condiciones de recirculación del electrolito. Se han ensamblado varias celdas de flujo con titanio como colector de corriente. En la primera, los electrodos estaban basados en tintas de Picactif BP10 y la celda estaba compuesta por un solo compartimento. El principal objetivo de los ensayos realizados en ella fue la evaluación de las eficiencias eléctricas en función de la concentración del electrolito y del ratio entre la densidad de corriente empleada en la etapa de carga (desionización) y en la descarga (regeneración).

A raíz de los resultados obtenidos mediante ensayos de carga-descarga a corriente constante parece viable la utilización de la CDI en el tratamiento de aguas altamente salobres ya que se ha observado que la conductividad del electrolito influye notablemente en las eficiencias de la CDI, de forma que, cuando los iones encuentran menor oposición a su movimiento, las eficiencias eléctricas mejoran. Además se ha observado que, dependiendo de cómo se lleven a cabo las etapas de carga y descarga en términos de densidad de corriente aplicada, las eficiencias se ven condicionadas. Estos resultados sugieren la necesidad de establecer distintas condiciones de operación en la carga respecto de la descarga. Con el objetivo de llevar a cabo la desionización capacitiva utilizando un electrolito de $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de concentración, se han ensamblado celdas de flujo con 10 compartimentos basadas en electrodos de titanio con pasta de carbón activado Picactif BP10 y con carbón activado Kuraray YP80F. El estudio de este último carbón activado tenía el propósito de evaluar el efecto de las condiciones de operación en las prestaciones de desalinización cuando se emplea un carbón activado con más porcentaje de microporos. En los dispositivos de flujo se ha incorporado a la entrada un electrodo de referencia Ag/AgCl con el

objetivo de monitorizar el potencial de los electrodos individuales y poder evaluar la presencia de reacciones faradáicas en función del voltaje de operación. Se ha realizado el análisis químico mediante cromatografía iónica de muestras tomadas al principio y al final de cada etapa de carga-descarga y se han correlacionado los resultados obtenidos con las prestaciones eléctricas. En estos dispositivos de flujo, el establecimiento de voltajes de 1.5 V dio lugar a la oxidación del carbón del electrodo positivo reflejado en un descenso del pH, causando la pérdida de eficiencia energética y de las prestaciones de desionización. También se observó que al variar los caudales de circulación del electrolito, los ratios de desalinización en el YP80F se han visto más influenciados de forma que aumentando el caudal las prestaciones de desionización de este carbón disminuyen.

En las mejores condiciones de voltaje y de caudal, en estas celdas basadas en pasta de carbón se han alcanzado velocidades específicas de desalinización de $2.5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ con eficiencias energéticas cercanas al 35 %. Con el fin de encontrar un colector resistente a la corrosión alternativo al titanio se han estudiado las prestaciones en celda de 10 compartimentos de electrodos de grafito expandido y pasta de carbón activado Picatif BP10. En este dispositivo se ha estudiado el efecto de la densidad de corriente en las etapas de carga y de descarga con el objetivo de aumentar el ratio de desalinización y de la eficiencia energética. A partir de la correlación existente entre los resultados químicos y eléctricos se ha verificado que las condiciones en las que se debe llevar a cabo la carga y la descarga deben establecerse de manera que en la etapa de carga se consiga un alto grado de desionización y en la etapa de descarga se maximice la energía liberada de forma que los electrodos queden regenerados en la mayor medida posible para la realización del siguiente ciclo. En este estudio, se ha puesto en evidencia el posible efecto negativo de la desorción de los co-iones en las prestaciones de los dispositivos de CDI en función de la densidad de corriente aplicada. Modificando la relación entre la densidad de corriente empleada en la carga y en la descarga se ha conseguido un valor de velocidad de desalinización aproximadamente de $6 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ con una eficiencia energética en CDI del 61 %.

Teniendo en consideración estos resultados a escala de laboratorio, en el *Capítulo 5. Evaluación del Prototipo de Desionización Capacitiva para su Aplicación en Aguas Salobres*, se ha llevado a cabo el escalado de la celda de grafito expandido y pasta de Picatif BP10, pasando de 10 cm^2 a 300 cm^2 de área geométrica de electrodo, ensamblando un prototipo de desionizador. En este estudio se han alcanzado velocidades específicas de desionización en torno a $2 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ pudiendo ser debido a una menor ratio entre el caudal establecido y el caudal estequiométrico. En este prototipo se ha podido verificar también a esta escala la necesidad de utilizar densidades de corriente distintas en función de la etapa a realizar, de manera que la densidad de corriente en la etapa de carga sea mayor que la empleada en la descarga haciendo que la cantidad adsorbida de iones sea prácticamente la misma que la regenerada. En las mejores condiciones de operación

Resumen

ensayadas ($I_c:I_d=3.3:0.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$), se alcanzaron $2 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ y un 55 % de eficiencia energética en la desionización.

La evaluación de este prototipo de desionizador ha permitido además establecer las bases para la realización de un análisis económico de dos posibles nichos de mercado de la CDI: (1) CDI aplicada al tratamiento de aguas altamente salobres para la producción de agua potable y (2) CDI aplicada en plantas de ósmosis que requieren una remodelación sin variar el caudal empleado de agua de captación. En esta evaluación de posibles escenarios de aplicación de la CDI, se ha concluido que esta tecnología no es económicamente viable a corto-medio plazo para su implementación en procesos que requieran el tratamiento de un caudal másico elevado o la producción de agua potable. Teniendo en cuenta estos posibles escenarios se ha realizado el estudio y la estimación de los costes asociados a una posible integración de la CDI en una planta de ósmosis que requiera aumentar su producción de agua manteniendo la captación de agua salobre ($3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) en $1,964 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. En este estudio, se ha obtenido que la CDI tendría que desionizar la corriente del concentrado de la ósmosis inversa, con una concentración de $15.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y un caudal de $479 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, producir un agua desionizada de $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y un rechazo asociado a la regeneración de $123 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. La implementación de la CDI supondría un aumento del 22 % en la producción de agua potable, una reducción del efluente concentrado en un 88 % y una recuperación global de agua del 97 %. La principal limitación de esta aplicación de la CDI, es que los Costes Capitales asociados a ella están vinculados a las prestaciones de capacidad de desalinización de los electrodos, de manera que pequeñas mejoras en los $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ permiten una disminución drástica de los costes capitales. Sin embargo, mejoras por encima de $15 - 20 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ no tienen un impacto tan acusado en los costes. Este análisis pone en evidencia la necesidad de mejorar las prestaciones de desalinización en términos de gestión energética así como en las velocidades específicas de desionización.

Por último, se han incluido en la memoria la **4ª Parte. Conclusiones Finales**, donde se incluye el *Capítulo 6. Conclusiones & Retos en CDI* y la **5ª Parte. Contribuciones Científicas**, que recoge el *Capítulo 7. Contribuciones Científicas*.

Abstract

Better managing energy and water resources along with development of water treatment technologies with low environmental impact and energy consumption has become more essential than ever due to water-energy nexus and growing environmental issues (e.g. climate change and increasing global water demand). In this context, capacitive deionization (CDI) is considered as a versatile and promising technology useful for both water desalination and remediation. CDI allows reducing ion concentration of an aqueous stream, flown through a pair of porous electrodes by applying a potential difference between them. The applied potential leads to electrosorption of ions and formation of the electrostatic double-layer (EDL), consequently resulting in simultaneous salt withdrawal and energy accumulation. Once the deionization (loading step) is completed, the ions can be desorbed in regeneration step. This leads to energy release and leaves the electrode surface available for the next deionization cycle. The energy consumption of CDI is conditioned by the efficiency of a total cycle including charge and discharge: the more energy is recovered during discharge (regeneration), the less energy needed for the next charge (deionization). This is one of the key-points in this technology which makes it distinct from the others: based on the same principle of supercapacitors, it is possible to minimize energy consumption. In addition, having no need for high operating pressures or thermal energy inputs, makes CDI superior in terms of operation and maintenance costs to the other desalination technologies such as electrodialysis or reverse osmosis. For this reason, CDI is strongly considered as an alternative to reverse osmosis for treating streams with concentrations lower than $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. In spite of being a key aspect for developing the CDI, energy performance of such systems has not been thoroughly studied and there are only few reports on this topic. This is while that the electrode materials and their development have been extensively investigated.

In this doctoral thesis, development of electrode materials for CDI was further investigated but the impact of operation variables on desalination degree and on energy consumption was also addressed in detail for treating highly brackish water ($15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

The present thesis is comprised of five parts. In **Part 1. Introduction & Objectives**, *Chapter 1. Introduction* provides a general insight of the appearance and development of CDI as well as its current context, main research lines and state-of-the-art. This part also includes *Chapter 2. Objectives & Working Plan*, which outlines main goals of the thesis and their corresponding work scheme. The 2nd and 3rd parts, entitled CDI Electrodes: Small-Scale Evaluation and Experimental CDI Devices: Flow Cells and Deionizer Prototype, respectively, contain chapters with experimental results and are presented in the same structure as following: introduction, experimental methodology, results, conclusions and list of references used for discussion.

Abstract

The 2nd part, written in English, presents the results of *Chapter 2. Development of Electrode Materials for CDI Applications*. Electrochemical performance of different carbonaceous materials has been portrayed as electrode materials in Swagelok® cells by using cyclic voltammetry measurements. Several types of powdered carbon-based materials have been evaluated: activated carbons and carbide derivatives (Picactif BP10, CDC-2, Z Carbon, YP80F and Picactif BP10 with RuO₂), synthetic fibers of carbon nanotubes modified with metal oxide nanoparticles (CNTf-MeOx) and electrode materials currently used in electrochemical storage devices (Graphite Felt, Graphitic Carbon, Fuel Cell Carbon, Carbon Cloth, Gr8000046 and Gr8000047). Textural and microstructural properties of all employed materials were probed through N₂ adsorption/desorption isotherms, four-probe conductivity measurements, scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis. Depending on the utilized current collectors, two approaches were adopted for electrode fabrication from powder coals: i) in the case of titanium foil as the current collector, a carbon slurry was prepared and applied on surface of the foil using an automatic film applicator (doctor blade); ii) while where titanium mesh or expanded graphite was used as the substrate, a paste was prepared and coated on the current collector. It should be also mentioned that CNTf-MeOx based electrodes or commercial materials did not require any specific procedure and could be used as self-standing electrodes.

In this chapter, activated carbon based electrodes have notably stood out in terms of electrochemical performance in comparison with commercial samples, mainly due to their higher specific surface area. In addition, it was realized that when the material possesses a high specific surface (e.g. $> 600 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), the capacitance value is majorly influenced by the specific surface area and population of meso-micropores in the structure. In contrast, in materials with smaller specific surfaces, more factors contribute to the magnitude of the capacitance, such as conductivity and fiber composition. Moreover, higher specific capacitances were achieved with electrodes fabricated by paste application on Ti mesh than that of prepared by ink on Ti foil. In addition, expanded graphite was realized as a promising alternative to Ti mesh in order to scale up the electrodes. The results of the CNTf-MeOx showed that incorporation of metal oxide nanoparticles enhances the performance of the carbon nanotube fibers as self-standing CDI electrodes without using any metallic current collector. However, mass loading of such electrodes was too small to desalinate electrolytes with high salinity in practice. Accordingly, among all different tested samples, activated carbons appeared to be the most promising materials as CDI electrodes, capable of providing a proof-of-concept in laboratory scale under electrolyte flow conditions with different saline contents.

The 3rd Part. **CDI Experimental Devices: Flow Cells and Evaluation of a Deionization Prototype** consists of two chapters. In *Chapter 4. CDI Devices based on Activated Carbon Materials*, which provides a proof-of-concept study under electrolyte recirculation condition. Several flow cells were assembled using Ti mesh as the current collector. In initial experiments, the

Abstract

electrodes were made of Picatif BP10 inks implemented in a single-compartment cell. The tests were designed to evaluate electrical efficiency as a function of electrolyte concentration and current density ratios used for charging (deionization) and discharging (regeneration) stages. Based on constant current charge-discharge tests, CDI was found efficient in treating highly brackish water. This is mainly attributed to the fact that the electrolyte conductivity significantly influences the CDI efficiency. In this regard, less restriction against ions movement results in improved electrical efficiency. Moreover, it was observed that the applied current density during charge and discharge significantly conditions the electrical efficiency of the system. These results suggest the need to establish different operation conditions during charge and discharge. In order to carry out the capacitive deionization for a $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ concentrated electrolyte, two flow cells were assembled with 10 compartments in each one, using Ti mesh as the current collector and activated carbon (Picatif BP10 or Kuraray YP80F) paste as electrode material. The cell with Kuraray YP80F was used to evaluate the effect of operating conditions on desalination performance when the electrodes consist of activated carbon with higher population of micropores. In both flow cells, an Ag/AgCl reference electrode was placed to monitor the potential of individual electrodes and to track the presence of any faradaic reaction over the employed operating voltage. Chemical analysis of the samples at the beginning and the end of each charge-discharge cycle was performed by ion chromatography and the obtained results were correlated with the electrical performance. Applying a voltage of 1.5 V resulted in oxidation of the carbon in anode, also reflected in pH decrease, and caused decreased energy efficiency and deionization performance. It was also observed that desalination ratios in YP80F was more affected by varying the electrolyte flow rates: increasing the flow rate resulted in decreased deionization performance of this activated carbon. In the optimized voltage and flow conditions, a specific desalination speed of $2.5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ was achieved with an energy efficiency of ~35 %. Furthermore, expanded graphite and Picatif BP10 activated carbon based electrodes were employed to assemble flow cells with the aim of their evaluation as corrosion resistant alternatives to Ti. The effect of current density during charge and discharge stages has been studied in these cells in order to improve the desalination ratio and energy efficiency. From the obtained correlation between chemical and electrical results, it has been verified that the charge-discharge current density conditions must be precisely controlled so that a high degree of deionization is achieved in the charge step while a maximum energy release during discharge assures highest electrode regeneration, ready to be used in next cycle. In this study, the possible negative effects of co-ions desorption on performance of the CDI devices were demonstrated as a function of the applied current density. By modifying the current density ratio used during charge and discharge, a desalination speed of $\sim 6 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ was achieved with an energy efficiency of 61 %.

Considering laboratory scale results, in *Chapter 5. Evaluation of a CDI Prototype to treat Brackish Water*, the cells were scaled up into a prototype deionization reactor (going from 10 cm^2 to

Abstract

300 cm² of geometrical electrodes area) using expanded graphite and Picatif BP10 carbon paste electrodes. In this study, ~2 g·h⁻¹·m⁻² of desalination rate could be achieved, lower in comparison to the results obtained previously in flow-cell devices. This could be associated to a decrease in the ratio between the flow rate established in experimental conditions and the stoichiometric flow rate. It has also been possible to verify at this scale the need to use different current densities as a function of the step (charge or discharge), so that the current density during charge is greater than that of discharge. In the optimized operating conditions (I_c: I_d = 3.3: 0.7 A·m⁻²), a desalination rate of 2 g·h⁻¹·m⁻² and 55 % energy efficiency were achieved. The evaluation of this prototype has also made possible to study of two possible market niches of the CDI technology: CDI applied for treating highly brackish water to produce drinking water and CDI applied in osmosis plants that requires a revamping without changing the flow rate used of water collection. Based on the evaluation of the 1st possible scenario for application of the CDI, it was realized that this technology is not economically feasible, in a short-term, to be implemented in processes that require treatment of a high mass flow or for producing drinking water. Taking this into account, the cost for a possible integration of CDI with an osmosis plant was estimated. In this study, the considered osmosis plant requires increasing its water production while maintaining brackish water uptake (3 g·L⁻¹) in 1,964 m³·h⁻¹. Moreover, it was found that the CDI would have to deionize the stream of the inverse osmosis concentrate, with a concentration of 15.6 g·L⁻¹ and a flow rate of 479 m³·h⁻¹, to produce a deionized water of 4 g·L⁻¹ and a rejection associated with regeneration of 123 g·L⁻¹. Implementation of the CDI would mean a 22 % increase in potable water production, a reduction of the concentrated effluent by 88 % and a global water recovery of 97 %. The main limitation of this application of the CDI is that the associated capital costs are related to the desalination capabilities of the electrodes, so that small improvements in g·h⁻¹·m⁻² allow a decrease in Capital Costs. However, improvements above 15 - 20 g·h⁻¹·m⁻² do not have such a significant impact on costs. This analysis highlights the need to maintain the desalination performance in energy management and the improvement in the specific deionization rates of CDI electrodes.

Finally, it has been included in the report a **4th Part. Final Conclusions**, which includes *Chapter 6. Conclusions & Challenges in CDI* and a **5th Part. Scientific Contributions**, which includes *Chapter 7. Scientific Contributions*.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS

1ª Parte. Introducción y Objetivos

2nd Part.CDI Electrodes: Small-Scale Evaluation

3º Parte. Dispositivos Experimentales de CDI: Celdas de Flujo y Escalado a Planta Piloto

ÍNDICE DE TABLAS

2nd Part. CDI Electrodes: Small-Scale Evaluation

3º Parte. Dispositivos Experimentales de CDI: Celdas de Flujo y Prototipo

ABREVIATURAS

RESUMEN I

ABSTRACT VI

1ª Parte: Introducción y Objetivos

Capítulo 1. Introducción.	1
1.1. Nexo Agua-Energía. Problemática del agua: Contexto actual.	1
1.2. Tecnologías Actuales de Desalinización.	2
1.2.1. Electrodialisis (ED)	2
1.2.2. Destilación Flash Multietapa (MSF)	4
1.2.3. Ósmosis Inversa (OI)	4
1.3. Conceptos y Fundamentos de la Desionización Capacitiva	6
1.3.1. Historia CDI	6
1.3.2. Fundamentos de la CDI	7

1.4.	Principales Líneas de Investigación en CDI	11
1.4.1.	Desarrollo de Materiales para Electrodo de CDI	11
1.4.2.	Diseño de Celdas y Dispositivos de CDI	13
1.4.3.	Modos de Operación en CDI	18
1.4.4.	Prestaciones Energéticas y de Eficiencia	20
1.5.	Situación actual de la tecnología de CDI	22
1.5.1.	Desalinización de agua salobre y agua marina	22
1.5.2.	Reducción de efluentes de salmueras	23
1.5.3.	Ablandamiento de aguas y tratamiento de aguas residuales	24
1.5.4.	Retirada de compuestos iónicos de interés	25
	Capítulo 2. Objetivos y Plan de trabajo	26
2.1.	Objetivos	26
2.2.	Objetivos	27
2.3.	Plan de Trabajo	28
	<i>Referencias 1ª Parte</i>	31

2nd Part: CDI Electrodes: Samll-Scale Evaluation

	Chapter 3. Development of Electrode Materials for CDI Applications	40
3.1.	Introduction	40
3.2.	Methodology	48
3.2.1.	Electrode Manufacturing Procedures	48
3.2.2.	Physicochemical Characterization	52
3.2.3.	Electrochemical Characterization	55
3.3.	Results & Discussion	59

3.3.1. Carbonaceous Powder Materials.Carbon Film Electrodes.	59
3.3.2. Activated Carbon Materials.Carbon Paste Electrodes.	65
3.3.3. CNTf – Metal Oxide Composite	67
3.3.4. Carbonaceous Commercial Materials	78
3.4. Conclusions	85
<i>References 2nd Part</i>	87

3ª Parte. Dispositivos Experimentales de CDI: Celdas de Flujo y Prototipo

<i>Introducción</i>	91
<i>Metodología</i>	96
a) Fabricación de Electrodos	96
b) Técnicas y Parámetros de Caracterización de Dispositivos de CDI.	101
Análisis Eléctrico	102
Análisis Químico	106
Análisis Energético	110
c) Dispositivos Experimentales &Condiciones de Operación	114
Celda de flujo basada en electrodos de tinta de Picactif BP10 sobre titanio en lámina.	116
Celda de flujo basada en electrodos de pasta de carbón activado.	117
Prototipo Filtro-Prensa basado en electrodos de pasta de Picactif BP10 sobre grafito expandido.	121
<i>Resultados</i>	125
Capítulo 4. Dispositivos de CDI basados en electrodos de carbón activado	126
4.1. Celda de flujo basada en electrodos de tinta de Picactif BP10 sobre titanio en lámina.	126
4.2. Celda de flujo basada en electrodos de pasta de materiales carbonosos sobre titanio.	136

4.2.1.	Influencia del voltaje máximo en ensayos a corriente constante	137
4.2.2.	Influencia de la variación del caudal	148
4.3.	Celda de flujo basada en electrodos de pasta de Picatif BP10 sobre grafito expandido	155
4.3.4.	Influencia de la variación de la densidad de corriente aplicada en celda de flujo	156
4.3.2.	Influencia de la variación de la densidad de corriente de descarga en celda de flujo	159
Capítulo 5. Evaluación de Prototipo de Desionización Capacitiva para su aplicación en Aguas Salobres		164
5.1.	Escalado a prototipo de reactor de Desionización Capacitiva	164
5.2.	Análisis Sensibilidad: cálculo del CNE en función de las eficiencias energéticas para distintos ratios de eliminación de NaCl en CDI.	169
5.3.	Evaluación de la viabilidad de aplicar la CDI en distintos escenarios.	175
5.3.1.	Casos de aplicación de la Desionización Capacitiva.	178
5.3.2.	Estudio y evaluación de costes: planta de CDI implementada para la Remodelación de Plantas de Ósmosis Inversa.	185
<i>Conclusiones 3ª Parte</i>		185
<i>Referencias 3ª Parte</i>		189
4ª Parte: Conclusiones Finales y Retos en CDI		
Capítulo 6. Conclusiones & Retos en CDI		199
6.1.	Conclusiones	199
6.2.	Conclusions	202
6.3.	Retos futuros en Desionización Capacitiva	205
5ª Parte: Contribuciones Científicas		
Capítulo 7. Contribuciones Científicas		202

7.1.	Proyectos	204
7.2.	Publicaciones & Patente	206
7.3.	Conferencias	208

Lista de Figuras

1ª Parte: Introducción & Objetivos

Figura I. 1. Esquema de la tecnología de electrodiálisis.	3
Figura I. 2. Esquema de la tecnología de destilación flash multietapa.	4
Figura I. 3. Esquema de la tecnología de ósmosis inversa.	5
Figura I. 4. Esquema funcionamiento de CDI: carga (Superior) & Descarga (Inferior).	8
Figura I. 5. Representación esquemática de la doble-capa eléctrica aplicando el modelo de (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman y (c) Gouy-Chapman-Stern [41].	10
Figura I. 6. Evolución de las publicaciones sobre materiales de electrodos para CDI. (Fuente: Scopus. Palabras clave: electrode materials, capacitive deionization. 28 de Noviembre 2016).	13
Figura I. 7. Diseños de Celdas de Desionización Capacitiva [81], [82].	15
Figura I. 8. Asociación de condensadores en serie (Izqda.) y en paralelo (Dcha.).	17
Figura I. 9. Esquemas modos de operación: voltaje constante (Izqda.) y corriente constante (Dcha.).	18
Figura I. 10. Evolución de las publicaciones sobre energía en CDI. (Fuente: Scopus. Palabras Clave: energy, capacitive deionization. 28 de Noviembre 2016).	20

2nd Part: CDI Electrodes: Small-Scale Evaluation

Figure II. 1. Main features of CDI electrode materials	40
Figure II. 2. Zeta potential (mV) of SiO ₂ and AlOOH (precursor of γ -Al ₂ O ₃) vs. pH.	46
Figure II. 3. Scheme of the electrodes tested.	47
Figure II. 4. Carbon ink fabrication procedure scheme.	48
Figure II. 5. Carbon paste procedure scheme.	50
Figure II. 6. Direct spinning from the gas-phase during CNT synthesis by CVD. Source: modified from [13].	51
Figure II. 7. Electrons-solid sample interactions.	53
Figure II. 8. Four-Probe scheme.	55
Figure II. 9. Swagelok® cell three-electrode connection: T-Type.	56
Figure II. 10. Typical voltammograms shapes of supercapacitors.	57

Figure II. 11. Cyclic voltammetry of a three electrode cell in 0.5 M K ₂ SO ₄ electrolyte at scan rate of 20 mV s ⁻¹ (Left) and specific capacitance (F g ⁻¹) vs. scan rate (Right) of carbon film electrodes.	60
Figure II. 12. SEM images of carbon film electrodes prepared at IMDEA Energy.	63
Figure II. 13. Specific capacitance and textural properties of electrode materials based on carbonaceous materials.	64
Figure II. 14. Cyclic voltammetry of a three electrode cell in 0.5 M K ₂ SO ₄ at scan rate of 20 mV·s ⁻¹ (Left) and specific capacitance (F·cm ⁻²) vs. scan rate (Right) of carbon paste electrodes prepared at IMDEA Energy.	66
Figure II. 15. TG-curves of different CNTf-γAl ₂ O ₃ (Right) and CNTf-SiO ₂ (Left) composites.	68
Figure II. 16. SEM images of CNTf based electrodes: (A) CNTf; (B) 21 % γ-Al ₂ O ₃ CNTf; (C) 21 % SiO ₂ CNTf.	69
Figure II. 17. SEM images of CNTf- γAl ₂ O ₃ Composites: (A) 6 % γ-Al ₂ O ₃ CNTf; (B) 21 % γ-Al ₂ O ₃ CNTf; (C) 43 % γ-Al ₂ O ₃ CNTf. Number 1 corresponds to SEM images, 2 to SEM-BSE images.	70
Figure II. 18. SEM images of CNTf-SiO ₂ Composites: (A) 21 % SiO ₂ CNTf; (B) 60 % SiO ₂ CNTf. Number 1 corresponds to SEM images, 2 to SEM-BSE images.	71
Figure II. 19. (A). Specific surface area (SSA) vs. % Metal oxide content; Pore size distribution of different CNTf-Metal oxide composite vs. pore width: (A) γ-Al ₂ O ₃ CNTf and (B) SiO ₂ CNTf.	73
Figure II. 20. Cyclic voltammograms under 20 mV·s ⁻¹ of scan rate in K ₂ SO ₄ 0.5 M (Left) and capacitances vs. scan rate (Right) of the CNTf and CNTf-γAl ₂ O ₃ Composites. j (mA cm ⁻²) where cm ² is referred to electrode geometrical area.	75
Figure II. 21. Specific device capacitance (F·g _{AC+CC} ⁻¹) vs. scan rate of 6 % CNT-γAl ₂ O ₃ Composites and Picatif BP10 electrodes.	77
Figure II. 22. SEM images of the commercial materials tested.	79
Figure II. 23. Cyclic Voltammetry of a three electrode cell in 0.5 M K ₂ SO ₄ at scan rate of 20 mV·s ⁻¹ of the commercial materials tested (Left) and without including Graphite Felt (Right).	80
Figure II. 24. TG-curves of Carbon Cloth and Fuel Cell Carbon (Left).TG-curves of Gr46 and Gr47 electrode material (Right).	81
Figure II. 25. Specific capacitance and textural properties of electrode based on commercial carbon based materials.	83

3ª Parte. Dispositivos Experimentales de CDI: Celdas de Flujo & Prototipo

Figura III. 1. Esquema electrodo 10 cm ² y junta para celda de flujo.	97
----------------------------------------------------------------------------------	----

Figura III. 2. Esquema electrodos basados en tinta de carbón (Izqda.) y pasta de carbón sobre malla de titanio (Dcha.).	98
Figura III. 3. Prensa de rodillos y electrodos de 300 cm ² de Picatif BP10 en pasta.	100
Figura III. 4. Imágenes y esquemas de los electrodos de 300 cm ² : colector de corriente grafito expandido y electrodo con pasta de Picatif BP10.	101
Figura III. 5. Cronopotenciograma de un supercondensador.	103
Figura III. 6. Representación de un supercondensador cargado.	105
Figura III. 7. Cronopotenciograma con las contribuciones energéticas de un supercondensador.	111
Figura III. 8. Esquema básico de celda filtro-prensa.	114
Figura III. 9. Esquema (Izqda.) e imagen (Dcha.) del montaje experimental de los ensayos en celda de flujo.	116
Figura III. 10. Esquema de la conexión eléctrica e hidráulica en paralelo de la celda de flujo de 10 compartimentos.	118
Figura III. 11. Esquema filtro-prensa electrodos carbón activado en pasta.	119
Figura III. 12. Esquema del ensamblado del prototipo filtro-prensa 10 celdas 300 cm ² por electrodo (Imagen cortesía de Proingesa).	121
Figura III. 13. Esquema con imágenes del ensamblado del prototipo filtro-prensa.	122
Figura III. 14. Esquema montaje experimental ensayos prototipo filtro-prensa CDI.	123
Figura III. 15. Evolución del trabajo experimental llevado a cabo en la 3ª Parte.	124
Figura III. 16. Capacitancia específica en función de la densidad de corriente. Test 1: $I_c=I_d$.	127
Figura III. 17. Eficiencia de carga para diferentes [NaCl]. Test 1: $I_c=I_d$.	129
Figura III. 18. Conductividad iónica (Izqda.) y ESR en carga y descarga (Dcha.) de los diferentes electrolitos. Test 1: $I_c=I_d$.	130
Figura III. 19. Eficiencia de descarga para diferentes [NaCl]. Test 1: $I_c=I_d$.	132
Figura III. 20. Esquema de la distribución de los iones en la superficie del electrodo en función de la conductividad del electrolito.	133
Figura III. 21. Eficiencia de ciclo para diferentes [NaCl]. Test 1: $I_c=I_d$.	134
Figura III. 22. Velocidad de desalinización por unidad de superficie de electrodo (Izqda.) y eficiencia en carga (Dcha.) frente a 1.2 y 1.5 V. Test 2.	138

Figura III. 23. Evolución de los potenciales individuales positivo (E_{we}) y negativo (E_{ce}), y potencial de celda (E_{cell}) para distintas celdas de flujo y voltajes de celda máximos frente a Ag/AgCl. (A)-1.2 V Electrodo de Picatif BP10. (B)-1.5 V Electrodo de Picatif BP10. (C)-1.2V Electrodo de YP80F. (D)-1.5 V Electrodo de YP80F. Test 2.	140
Figura III. 24. Velocidad de desionización por unidad de superficie (Izqda.) y eficiencia en carga (Dcha.) en función del caudal de recirculación del electrolito. Test 3.	150
Figura III. 25. Monitorización Potenciales Picatif BP10 (Izqda.) y YP80F (Dcha.).	152
Figura III. 26. Velocidad de desalinización por unidad de superficie de electrodo y eficiencia en carga en función de la densidad de corriente. Test 4.	157
Figura III. 27. Evolución del potencial de celda (E_{cell}) para distintas densidades de corriente aplicadas en la descarga. Test 5.	160
Figura III. 28. Eficiencia dinámica obtenida para distintos ratios $I_c:I_d$. Test 4 y Test 5.	161
Figura III. 29. Evolución del voltaje de celda, conductividad y pH. $I_c = 3.3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ $I_d = 0.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.	165
Figura III. 30. Velocidad de desalinización por unidad de superficie de electrodo y eficiencia en carga en función de la densidad de corriente. Test 6.	167
Figura III. 31. Estimación de costes de elementos del Módulos de CDI. Fuente: PROINGESA.	170
Figura III. 32. Evolución del Coste Capital ($\text{€}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})^{-1}$) vs. Velocidad específica de desalinización (Izqda.). Evolución de los costes de operación ($\text{€}\cdot\text{kg}^{-1}$) vs. Eficiencia de ciclo (Dcha.).	176
Figura III. 33. Esquema del tratamiento de Desalinización de Aguas Salobres.	179
Figura III. 34. Esquema de la aplicación de la desionización capacitiva para la remodelación de plantas de ósmosis inversa. (A) Planta de ósmosis original. (B) Planta de ósmosis integrando desionización capacitiva.	180

Lista de Tablas

2nd Part: CDI Electrodes: Small-Scale Evaluation

Table II. 1. Materials tested in this work for CDI applications.	43
Table II. 2. Textural properties of activated carbons used in carbon ink film electrodes.	61
Table II. 3. Textural properties of activated carbon used in carbon paste electrode.	65
Table II. 4. Activated carbon based electrodes and current collectors.	66
Table II. 5. Electrochemical and surface characterization for the electrode material used.	78
Table II. 6. Electrochemical summary results.	84

3ª Parte. Dispositivos Experimentales de CDI: Celdas de Flujo & Prototipo

Tabla III. 1. Electrodo ensayados en dispositivos tipo filtro-prensa.	99
Tabla III. 2. Clasificación tipos de agua [8].	107
Tabla III. 3. Experimentos en Celda Filtro-Prensa basado en Electrodo Pica_Tinta_Ti_Lámina.	117
Tabla III. 4. Experimentos en Celda de flujo configurada con Electrodo de Pasta de Carbón activado.	120
Tabla III. 5. Experimentos en Prototipo de CDI configurado en Electrodo Pica_CP_GE.	124
Tabla III. 6. pH de las muestras del Test 2.	144
Tabla III. 7. Conductividad iónica ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) de las muestras del Test 2.	145
Tabla III. 8. Valores de capacitancia asociada a iones Na^+ y Cl^- y porcentaje de capacitancia (Test 2).	146
Tabla III. 9. Caudal de operación establecido en el dispositivo, en celda y la relación (R) entre el caudal del compartimento y el estequiométrico para las celdas de flujo de distintos carbones activados.	149
Tabla III. 10. ESR en función del tipo de carbón activado y del caudal establecido.	153
Tabla III. 11. ESR asociado a celdas de flujo con colector de titanio y de grafito expandido.	156
Tabla III. 12. Desglose de precios elementos del Módulo de CDI.	172
Tabla III. 13. Variables de diseño del sistema de CDI.	172

Acrónimos

OI	Ósmosis Inversa
ED	Electrodialisis
MFS	Destilación Flash Multietapa
OI	Ósmosis Inversa
CDI	Desionización Capacitiva
EDL	Doble-capa Eléctrica
EDLC	Supercondensador de doble-capa
MCDI	Desionización capacitiva con membrana
Na⁺	Iones sodio
Cl⁻	Iones cloruro
GE	Grafito Expandido
Pica	Picatif BP10
CNTf	Fibras de Nanotubos de Carbón
MeOx	Óxido Metálico
SSA	Superficie Específica (del inglés, Specific Surface Area)
PSD	Distribución Tamaño de Poros (del inglés Pore Size Distribution)
ESR	Resistencia en Serie Equivalente
I	Intensidad
V	Voltaje
C	Capacitancia
TDS	Sólidos totales disueltos (del inglés Total Dissolved Solids)
SAC	Capacidad de adsorción de sal (del inglés Salt Adsorption Capacity)
Λ	Eficiencia en carga dinámica (Eficiencia Energética)
ζ	Velocidad de retirada de iones por unidad de superficie de electrodo
m_{CDI}	Cantidad de iones desionizados
CNE	Consumo neto de energía
$\Delta[\text{NaCl}]$	Variación de concentración de cloruro sódico
ξ	Eficiencias energéticas eléctricas
mg_{AC} · cm⁻²	Carga másica referida a carbón activado
E_{cell}	Voltaje de celda
E_{we}	Voltaje del electrodo de trabajo (positivo)
E_{ce}	Voltaje del contraelectrodo (negativo)

1ª Parte

**Introducción
&
Objetivos**

Capítulo 1. Introducción

1.1. Nexos Agua-Energía. Problemática del agua: Contexto actual.

Actualmente, los recursos energéticos e hídricos están íntimamente relacionados y son imprescindibles en todos los aspectos de la vida. El agua, además de ser un bien insustituible en el consumo diario de una persona, permite garantizar un buen desarrollo económico de un país si esta es gestionada eficientemente. En esta gestión, los procesos de producción de agua potable y gestión de sistemas de riego juegan un papel fundamental, pero también requieren de un consumo de energía intensivo [1]. De forma complementaria, el agua se requiere en más del 98 % de las fases de producción de energía y generación de electricidad [2].

Dicho nexo energía-agua se hace evidente y tiene un impacto considerable en dos de las problemáticas más preocupantes a las que se enfrenta el ser humano en el siglo XXI. La primera de ellas es frenar el cambio climático, cuyo efecto tiene lugar alrededor del planeta a un ritmo cada vez más elevado provocando un severo impacto sobre el clima, los patrones de lluvia y el medio ambiente en general. Este efecto está directamente relacionado con la emisión de contaminantes de efecto invernadero y la dependencia de los combustibles fósiles asociados directamente con el sector automovilístico y energético [1]. El segundo gran reto al que se enfrenta la humanidad es a la escasez de agua potable a nivel mundial. Desde el principio de los tiempos, el agua se ha considerado como un recurso básico e insustituible en todos los niveles de actividad del ser humano. Sin embargo, el agua potable pese a ser fundamental para la vida, no es un recurso que esté disponible o tenga un fácil acceso en cualquier parte del mundo y, con una población mundial en crecimiento exponencial que se estima que crezca desde los 6 billones en la actualidad hasta los 9 en 2050, se prevé que cerca de 3 billones sufrirán una reducción en la disponibilidad de este recurso e incluso cerca de 1 billón no tenga acceso al mismo [2][3][4].

En los últimos 100 años, el consumo de agua potable en el mundo se ha visto multiplicado por 6 mientras que la población solamente se ha triplicado [5][6]. En este contexto surge uno de los ejemplos más claros del nexo agua-energía mencionados anteriormente, y es que en la mayoría de los procesos de producción de energía es necesario el consumo de agua. Además, el agua se requiere no solo en el sector energético sino también en otros sectores como por ejemplo alimentario y la producción de bienes cotidianos. Por ello, se hace necesario explorar nuevas vías y alternativas que ayuden a realizar una adecuada gestión y producción de agua potable y de proceso.

Teniendo en consideración estos aspectos y los retos futuros, las tecnologías de desalinización de agua marina son una solución viable y atractiva frente al problema de escasez de

agua. Su desarrollo tecnológico se hace necesario para abordar esta problemática, siendo el consumo energético producido en el proceso un elemento fundamental a tener en cuenta. El consumo energético en el proceso de desalinización es importante para determinar la viabilidad técnica y económica de la planta, además de tener un impacto medioambiental asociado. Así pues, el diseño de estas tecnologías debe realizarse con el fin de proporcionar una eficiencia energética y de los recursos hídricos óptima.

1.2. Tecnologías Actuales de Desalinización

Actualmente, las tecnologías de desalinización de aguas salobres y marinas tienen una huella energética elevada y la consecuente emisión de gases de efecto invernadero estimándose que la producción de agua mediante dichas tecnologías genera $25 \text{ kgCO}_2 \text{ m}^{-3}$ [8]. Los diferentes procesos de desalinización se suelen clasificar en función del tipo de energía que se ponga en juego para llevarlo a cabo:

- *Energía Térmica*: donde se incluyen tecnologías como los evaporadores multiefecto o solares o la destilación flash multietapa.
- *Energía Mecánica*: en las que destaca como principal tecnología la ósmosis inversa.
- *Energía Eléctrica*: en la que se encuentran la electrodialisis y la desionización capacitiva.

Las tecnologías disponibles más utilizadas en la actualidad para desalinizar o tratar aguas contaminadas son la ósmosis inversa (OI), la destilación flash multietapa (MSF, del inglés *Multi-Stage Flash distillation*) y la electrodialisis (ED). Entre estas tres tecnologías suman un 93 % respecto de la capacidad de desalinización instalada. Donde cabe destacar que sólo la ósmosis inversa contribuye con un 65 % a los 86.5 millones m^3 al día que actualmente se desalinizan a nivel mundial [9]. Estas tecnologías suelen generar un efluente con un contenido salino entre 2 y 4 veces la concentración de entrada, con un máximo de contenido en sólidos disueltos en torno a $70\text{-}80 \text{ g L}^{-1}$ [15].

Con el objetivo de evaluar los puntos fuertes y los aspectos críticos de las anteriores tecnologías, a continuación se describen los fundamentos de las mismas.

1.2.1. Electrodialisis (ED)

La electrodialisis consiste en la separación de los iones contenidos en un electrolito mediante la aplicación de una diferencia de potencial entre dos electrodos: los iones en función de su carga son atraídos hacia los electrodos atravesando una membrana de intercambio iónico. Las membranas suelen ser dos tipos, una de intercambio catiónico y otra aniónico, de forma que se sitúan alternadas entre el electrodo negativo (cátodo) y el electrodo positivo (ánodo). De esta manera se produce la concentración de iones en un compartimento, mientras que el agua

desionizada queda depositada en otro compartimento, tal y como se puede observar en el esquema representado en la Figura I. 1.

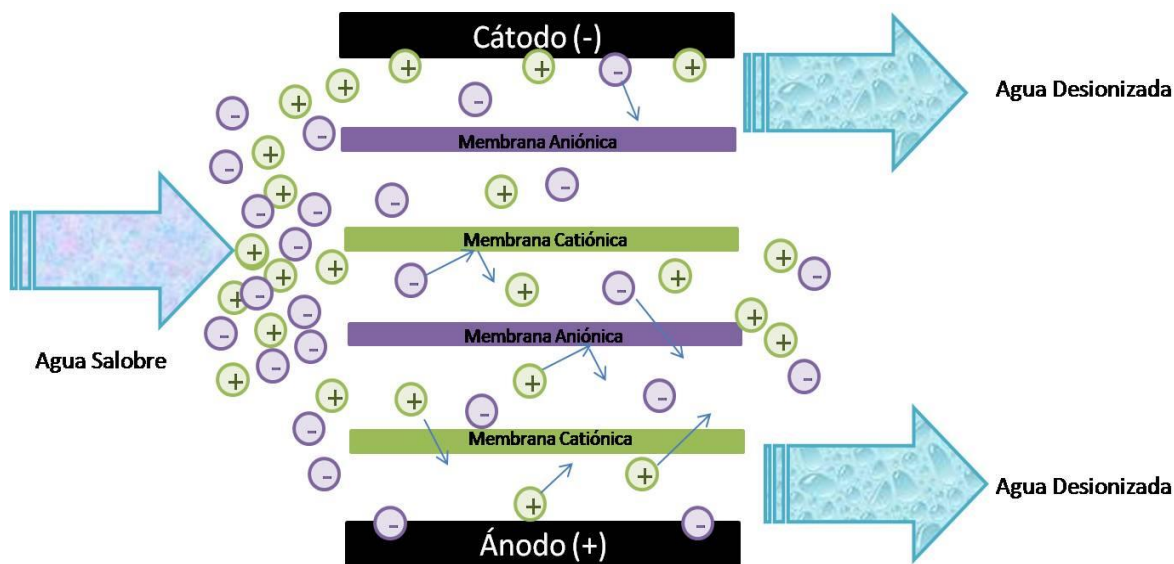


Figura I. 1. Esquema de la tecnología de electrodiálisis.

El modo de operación de esta tecnología se ve condicionado por un lado por el peso molecular de iones y, por otro lado, por el contenido en los mismos en la disolución a tratar. Atendiendo al primer factor, la electrodiálisis es adecuada para iones de bajo peso molecular. Respecto al segundo, la energía que se consumirá durante el proceso es proporcional al contenido salino de manera que el límite máximo de concentración en el que se sitúa la electrodiálisis se encuentra en 20 g L^{-1} de sólidos totales disueltos [16].

Hay que destacar que la concentración salina que se puede abordar mediante esta tecnología si se quieren tratar salmueras está condicionada por la selectividad que presentan las membranas. Además, hay que tener en cuenta también que existe un límite inferior (en torno a los 300-500 ppm de sólidos totales disueltos) por debajo del cual no se recomienda la utilización de esta tecnología ya que la baja conductividad de las muestras limitaría la densidad de corriente y la eficiencia del proceso. Por ello, el uso de la electrodiálisis se aconseja principalmente para el tratamiento de aguas salobres [12].

Además de las desventajas anteriores, esta tecnología presenta el inconveniente del uso de membranas. Las membranas necesitarán operaciones de mantenimiento y limpieza para garantizar su tiempo de vida y un correcto funcionamiento [18]. Por otro lado, es importante destacar el hecho de que en la electrodiálisis no se puede recuperar la energía invertida en el proceso. Como consecuencia, el consumo mínimo de energía está determinado por la termodinámica asociada a la retirada de iones considerando el peso molecular y la constante de

1ª Parte | Introducción

Faraday. El consumo energético asociado a esta tecnología tratando agua salobre y consiguiendo agua fresca con 200-500 ppm se sitúa entre 15 y 20 kWh m⁻³ [13][14].

1.2.2. Destilación Flash Multietapa (MSF)

La tecnología de destilación multietapa se fundamenta en la evaporación del agua a tratar mediante la reducción de la presión y el aumento de temperatura. Se suelen utilizar varios evaporadores en cascada en los que el agua a desalinizar se precalienta en los evaporadores mediante el calor desprendido en la generación de vapor de agua. Sin embargo, es necesaria una fuente externa para ajustar la temperatura a la necesaria para la entrada a los evaporadores. Por un lado se produciría agua desionizada y por otro se generaría una salmuera. El esquema del proceso se presenta en la Figura I. 2.

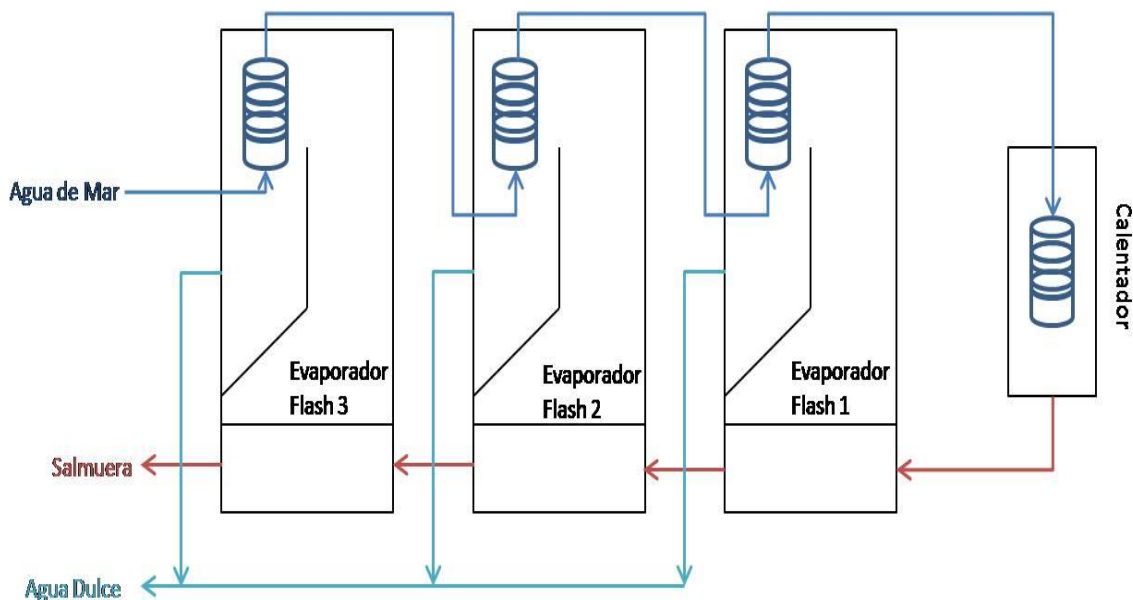


Figura I. 2. Esquema de la tecnología de destilación flash multietapa.

El consumo energético asociado a la destilación flash multietapa es independiente de la concentración de entrada [19] y para la producción de agua desionizada se sitúa entre 19 y 27 kWh m⁻³ [7].

1.2.3. Ósmosis Inversa (RO)

Como se ha comentado anteriormente, la ósmosis inversa es la tecnología más utilizada para llevar a cabo la desalinización, sobretodo de aguas de mar y salobres. Este proceso se fundamenta en el uso de membranas semipermeables que separan dos disoluciones con distintos contenidos salinos. Para llevar a cabo la desalinización es necesario ejercer una elevada presión externa, superior a la presión osmótica del sistema, en el tanque que contiene la disolución de

mayor salinidad. De esta manera, por efecto de la presión, se filtra la disolución produciéndose agua fresca y los iones, al no atravesar la membrana, se quedan en la disolución más concentrada generando una salmuera. El esquema de la RO, se presenta en la siguiente Figura I. 3.

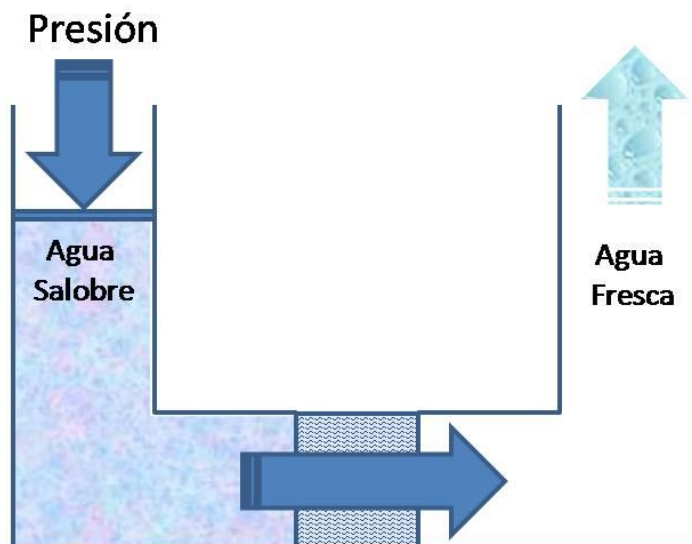


Figura I. 3. Esquema de la tecnología de ósmosis inversa.

Esta tecnología presenta el menor consumo energético respecto del resto de tecnologías: entre 2 y 3 kWh m⁻³ al tratar agua del mar, entre 1 y 2 kWh m⁻³ en aguas salobres [8]. Este consumo se puede reducir mediante la incorporación en la instalación de dispositivos como turbinas Pelton o cámaras isobárica [12][16]. Sin embargo, sus principales inconvenientes están relacionados no solo con el mantenimiento de las membranas, el trabajo a presiones elevadas y el consiguiente consumo energético en el bombeo, sino también con el relativamente bajo porcentaje de recuperación de agua, es decir, se producen mayores caudales de concentrado en relación con el agua tratada lo que complica y encarece su posterior gestión. Para aguas de mar la recuperación de agua se sitúa en torno al 50 % y para salobres alrededor del 80 %.

El principal problema medioambiental que presentan las instalaciones de desalinización, sobretodo la ósmosis inversa, es el posterior manejo y gestión de los efluentes con alta concentración de sales y la temperatura de los mismos [17]–[20]. Normalmente se suelen inyectar en pozos, con el posible impacto ambiental en aguas subterráneas y en la estructura geológica del terreno [21]. Otra técnica utilizada es el vertido directo de estas corrientes a humedales o ríos. También se puede llevar a cabo la evaporación ya sea en equipos multiefecto con cristalizadores o bien en estanques, lo que implica la disponibilidad de una extensión de superficie grande para este uso [22][19]. Finalmente, si la planta desalinizadora se encuentra en una zona costera, se suele realizar el vertido de estas corrientes en el agua del mar [17]. Además, en especial en aquellas

tecnologías que utilizan membranas, se suelen generar residuos con contenido en compuestos químicos asociados a las etapas de pretratamiento necesarias para su funcionamiento y por lo tanto, no solo es importante considerar el contenido salino de esas corrientes de rechazo sino también la cantidad y peligrosidad de los compuestos químicos usados previamente [23].

En resumen, todas las tecnologías de desalinización anteriormente indicadas tienen un impacto negativo en el medioambiente debido al consumo intensivo de energía y a la gestión de las salmueras que generan como residuo [8]. En este contexto, la desionización capacitiva (CDI, del inglés *Capacitive Deionization*) surge como una tecnología de tratamiento de aguas aplicable a un amplio rango de salinidades y tipos de iones, con mejores ratios de recuperación de agua, que no implica en su fundamento el uso de membranas y que además permite la recuperación de parte de la energía invertida en el proceso de desionización mediante una etapa consecutiva de descarga.

1.3. Conceptos y Fundamentos de la Desionización Capacitiva

1.3.1. Historia CDI

Los orígenes de la desionización capacitiva se remontan a finales de 1960 y principios de los 70, cuando los grupos de investigación de Blair y Murphy usaron electrodos basados en carbones porosos para llevar a cabo la electrosorción de iones procedentes de un electrolito acuoso. En los primeros trabajos, el nombre que recibía esta tecnología era *desmineralización electroquímica* o bien *procesos de electroadsorción para desalinización de aguas* [24][25].

Entre los años 70 y 90 Johnson et al. publicaron importantes estudios teóricos y matemáticos sobre los procesos de desionización, la formación de la doble-capa electroquímica y sobre los mecanismos bajo los cuales se lleva a cabo la retirada de iones en materiales porosos [25]–[29]. Fue en la década de los 90 cuando el grupo de investigación de Lawrence Laboratory dirigido por Farmer desarrollaron estudios sobre la desionización capacitiva mediante electrodos basados en aerogeles de carbón y se publicó el primer análisis teórico sobre el consumo de energía usando NH_4ClO_3 en medio acuoso en el que se puso en evidencia el bajo requerimiento energético que suponía realizar la desionización mediante CDI [30]–[32].

En los siglos XX y XXI se ha producido un aumento exponencial en el número de estudios y publicaciones relacionadas con el desarrollo de esta tecnología [33]. La mayoría de las publicaciones se han centrado en mejorar las prestaciones de electroadsorción mediante el desarrollo de materiales en términos de superficie específica, conductividad eléctrica, rápida respuesta a procesos de carga-descarga así como su estabilidad ante variaciones en el pH o frente a los procesos de oxidación. No solo se han realizado avances en los materiales sino también en

cuestiones como el diseño de los dispositivos de CDI, los parámetros energéticos y de estabilidad y escalado o el modo de operación de dichos sistemas, como se verá más adelante [34]–[49].

1.3.2. Fundamentos de la CDI

La desionización capacitiva, CDI, es una tecnología electroquímica de tratamiento de aguas basada en el fundamento de almacenamiento de energía de los supercondensadores. Su funcionamiento se basa en el establecimiento de una diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en una disolución con iones. Al polarizar los electrodos uno positivo y el otro negativamente, se produce el desplazamiento de los iones desde el seno de la disolución hacia la superficie de los electrodos: los cationes migran hacia el electrodo negativo y los aniones hacia el positivo [50]. Una vez se encuentran en los electrodos, se produce la formación de la doble-capa electroquímica. De esta manera, la retirada de iones o desalinización por medio de la electroadsorción está directamente relacionada con la formación de la doble-capa eléctrica. Por lo tanto, se puede afirmar que mediante CDI se lleva a cabo la desionización y de forma simultánea se produce el almacenamiento de energía. Este hecho es uno de los aspectos claves de la desionización capacitiva ya que permite recuperar parte de dicha energía almacenada como si se tratase de un supercondensador mediante una etapa de descarga, también denominada regeneración [51]. El término regeneración hace referencia a que los electrodos mediante la descarga desorben los iones quedando en un estado equivalente al inicial, sin iones electroquímicamente adsorbidos en su superficie.

En la Figura I. 4 se ha esquematizado el ciclo de CDI: carga o desionización y la consecutiva descarga o regeneración.

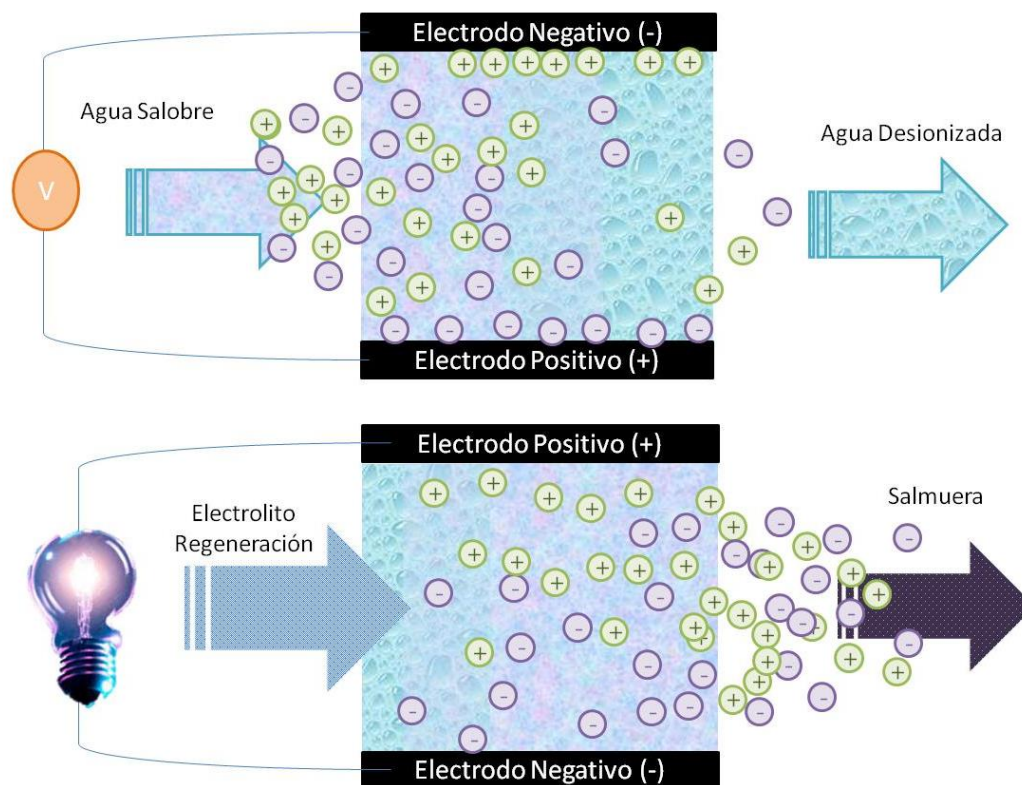


Figura I. 4. Esquema funcionamiento de la CDI: carga (Superior) & Descarga (Inferior).

Atendiendo a su fundamento, cuanto mayor cantidad de carga puedan acumular los electrodos (siempre que esté relacionada con los iones de interés a adsorber) se alcanzará un mayor grado de desalinización. Por ello, es importante tener en cuenta dos factores que influyen en la cantidad de carga que un electrodo puede almacenar. En primer lugar, la formación de la doble-capa debida a las interacciones electrostáticas entre las especies cargadas y dichos electrodos polarizados y, en segundo lugar, los fenómenos causados por las reacciones parásitas que pueden tener lugar en el dispositivo en función de: las características de la química superficial de los electrodos, del contenido iónico del medio o de las condiciones de voltaje de los electrodos que puedan suponer dichas reacciones.

Doble-Capa Eléctrica

El término de doble-capa eléctrica (EDL, del inglés *Electrical Double-Layer*) hace referencia a la acumulación, ordenamiento y separación de cargas eléctricas que tiene lugar en la superficie de un sólido que se encuentra sumergido en una disolución electrolítica, es decir, dicho término describe la ordenación de cargas y dipolos orientados que constituyen la región de la interfase en los límites de un electrolito y el electrodo polarizado. Helmholtz presentó por primera vez este concepto en 1883 [52]. En este estudio, se presentó un modelo que implica que, conectando dos electrodos sumergidos en la misma disolución al establecerse la polarización de los mismos, por

cada electrón que es transferido de un electrodo al otro, un catión monovalente se electroadsorbe a la superficie del electrodo polarizado negativamente y un anión monovalente en la del electrodo positivo. Cuando los electrodos no están polarizados, los iones están mezclados al azar en el seno del electrolito y cuando se polariza los iones de carga opuesta son atraídos hacia él, y los iones con la misma carga que el electrodo son repelidos. Un condensador cargado representaría el equivalente eléctrico a esta situación, en el cual, la capacidad, C , para acumular carga en su superficie viene dada por la ecuación I.1:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot A}{d} \quad (I.1)$$

Donde, ε es la constante dieléctrica de la región de la doble capa, A es la superficie del electrodo y d es el espesor de la interfase electrodo-electrolito.

Teniendo en cuenta esta ecuación, se pone de manifiesto que la superficie del electrodo debe maximizarse si se quiere conseguir una elevada acumulación de cargas. Una opción es la utilización de electrodos porosos cuya superficie específica es muy superior respecto de la que presenta un condensador de placas planas como proponía Helmholtz en su modelo. En este tipo de electrodos, dado que el proceso de electroadsorción tiene lugar a niveles microscópicos, y que la distancia de la interfase es de orden molecular, el valor que adquiere la capacitancia es muy superior a la de un condensador de placas planas. Por esta razón, a estos dispositivos electroquímicos se les suele aplicar el término supercondensador de doble-capa electroquímica (EDLC, del inglés, *Electrostatic Double-Layer Capacitor*). Teniendo estos conceptos en cuenta, el modelo de Helmholtz resulta insuficiente para explicar los fenómenos de acumulación de cargas en estos sistemas basados en electrodos porosos.

Sin embargo, el modelo Gouy-Chapman [32][33], considera que los iones constituyen una región cerca de la superficie en la cual se distribuyen formando una capa difusa de cargas siguiendo la distribución de Boltzmann. A su vez, dicho modelo establece que los iones son móviles en el electrolito por la acción de la difusión de los mismos debido a gradientes de concentración y de potenciales eléctricos. Estas dos consideraciones conducen a que la capa de iones posee un espesor que varía en función de parámetros como la concentración del electrolito o el potencial del electrodo. La principal limitación de este modelo es que la capacitancia es sobreestimada al considerar los iones como puntos cargados.

Combinando ambos modelos anteriores, Stern propuso un nuevo modelo que postula la existencia de dos regiones en la doble-capa: la región interna y la externa o difusa. La Figura I. 5 representa esquemáticamente como el modelo de la doble-capa propuesta por Stern se obtiene a partir de combinar los modelos de Helmholtz y Gouy-Chapman, siendo H la distancia de la doble-

capa y ψ_s el potencial en la superficie del electrodo [41]. Asumiendo el modelo Gouy-Chapman-Stern, en función de la región se distinguen varios fenómenos:

- En el plano interior, correspondiente con la capa de Stern, se disponen los iones solvatados adsorbidos en la interfase electrodo-electrolito.
- En cuanto al plano exterior, se corresponde con la capa difusa en la que los iones solvatados son atraídos por fuerzas electrostáticas hacia el electrodo en función de su carga.

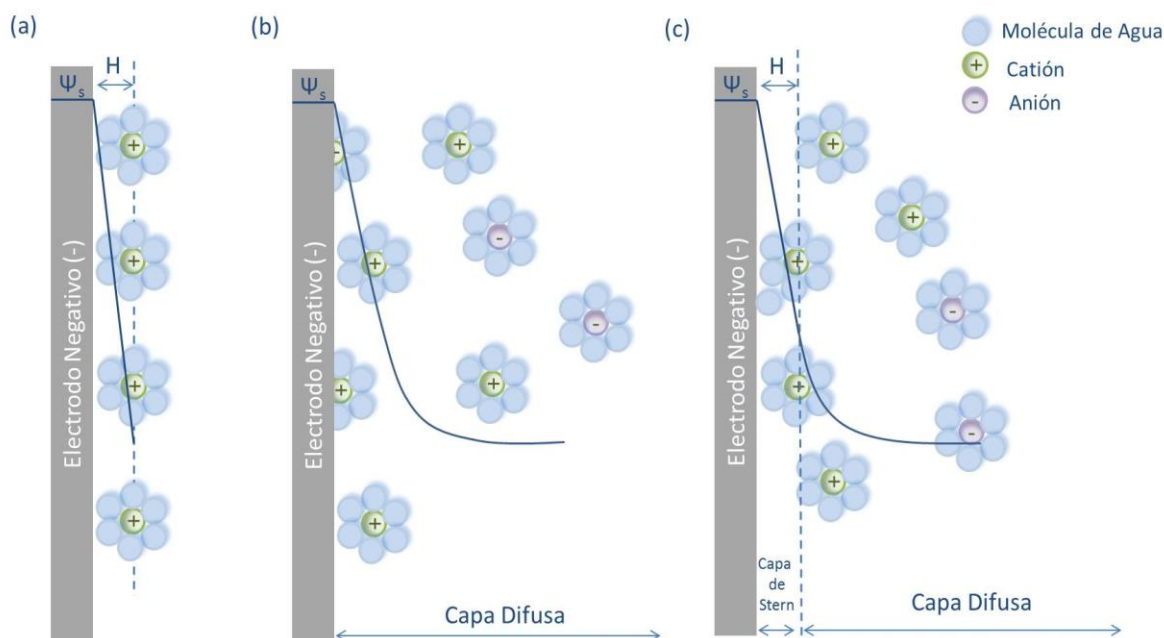


Figura I. 5. Representación esquemática de la doble-capa eléctrica aplicando el modelo de (a) Helmholtz, (b) Gouy-Chapman y (c) Gouy-Chapman-Stern [41].

En este modelo se considera un efecto importante a tener en cuenta también en desionización capacitiva, y es que el mecanismo por el cual se compensa la carga superficial de los electrodos no solo es mediante la adsorción de las especies cargadas con signo opuesto al electrodo, contraiones, procedentes de la capa difusa sino que también es posible que la carga se vea compensada por la desorción de los iones de signo igual, co-iones, que se encuentran en la parte interna cercanos al electrodo. Asumiendo que la desionización capacitiva se fundamenta en el principio de almacenamiento de energía de los supercondensadores este efecto afectaría negativamente a las prestaciones de los sistemas de CDI ya que parte de la energía no se invertiría en la adsorción de iones de interés si no que parte de ella se emplearía en la desorción de los co-iones haciendo que la eficiencia energética de la CDI se viera afectada negativamente.

CDI vs. Supercondensador

Los supercondensadores basados en la formación de la doble-capa mediante interacciones electrostáticas permiten una mayor reversibilidad en los procesos de carga-descarga sin que las prestaciones de capacidad se vean afectadas a corto plazo. La CDI, al fundamentarse en la electrosorción, debe evitar la aparición de reacciones secundarias que podrían reducir la reversibilidad y además condicionar la eficiencia energética del sistema. Para evaluar las prestaciones de la desionización capacitiva es necesario considerar las siguientes diferencias respecto de los supercondensadores:

- *Electrolito estático vs. condiciones de recirculación del electrolito.* En los supercondensadores comerciales, los electrodos y el separador con el electrolito se enrollan y en empaquetan cilíndricamente. Sin embargo, en los dispositivos de CDI la configuración más usada es aquella en la que los electrodos se disponen un dispositivo tipo filtro-prensa en el cual el electrolito fluye entre ellos. Por lo tanto, la difusión de los iones y la formación de la doble-capa está muy influenciada por los factores de la fluidodinámica en el espacio interelectrónico.
- *Concentraciones de iones en el electrolito.* Mientras que en los supercondensadores, la concentración y el tipo de iones del electrolito se puede modificar para mejorar y optimizar sus prestaciones, sobre todo con el objetivo de maximizar la conductividad iónica y de esta manera minimizar la resistencia y aumentar las prestaciones energéticas del dispositivo, en desionización capacitiva la composición vendrá impuesta por el contenido salino de la disolución a tratar y por lo tanto la conductividad iónica estará determinada por dicho medio.
- *Composición del electrolito.* La composición del electrolito es dependiente del tiempo y se producirán perfiles de concentración durante la operación, lo cual conlleva tiempos de carga y descarga más elevados en comparación con los supercondensadores.

1.4. Principales Líneas de Investigación en CDI

Una vez descrito el fundamento de la desionización capacitiva, es importante destacar las principales líneas de investigación asociadas a esta tecnología. Estas se han clasificado en cuatro ramas principales: desarrollo de materiales, diseño de celdas y dispositivos, modos de operación y eficiencia energética. A continuación se resumen los aspectos más importantes relacionados con cada línea de investigación.

1.4.1. Desarrollo de Materiales para Electrodos de CDI

Los electrodos de los dispositivos de desionización capacitiva tienen como principal objetivo maximizar la retirada de iones de la disolución a desalinizar sin verse penalizadas las

prestaciones energéticas. Este objetivo se ve determinado por las propiedades texturales y eléctricas de los materiales empleados para construir los electrodos.

Se pueden distinguir dos partes en los electrodos de CDI: el material activo y el colector de corriente. El primero, al estar en contacto directo con el electrolito, es donde se produce la acumulación de la carga. De este modo, los iones de la disolución van a migrar hacia la superficie del mismo y se van a adsorber formando la doble-capa electroquímica. Normalmente se trata de materiales carbonosos con una elevada superficie específica, aunque se ven comprometidos por unas bajas prestaciones en la conductividad eléctrica. En cuanto al colector de corriente, este elemento se hace necesario para llevar a cabo la gestión de la energía eléctrica entre la fuente de energía y la parte activa del electrodo, tanto para realizar la polarización de los electrodos en la etapa de carga como para llevar a cabo la etapa de regeneración de los electrodos al liberarse energía. Los materiales más empleados como colectores de corriente deben tener una conductividad eléctrica muy elevada y ser resistentes a la corrosión por picadura asociada a los medios acuosos que contienen cloruros. Por ello, se utilizan normalmente colectores de titanio y de grafito expandido.

Tal y como se comentó anteriormente, los primeros estudios en CDI realizados en los años 60 y 70 se basaron en el uso de carbón activado [24][25]. Posteriormente, a finales de los 90 se utilizaron electrodos de aerogeles de carbón [30]–[32], [56]. En los últimos 15 años, el número de estudios publicados sobre materiales para electrodos de desionización capacitiva ha aumentado de forma exponencial como puede apreciarse en la Figura I. 6.

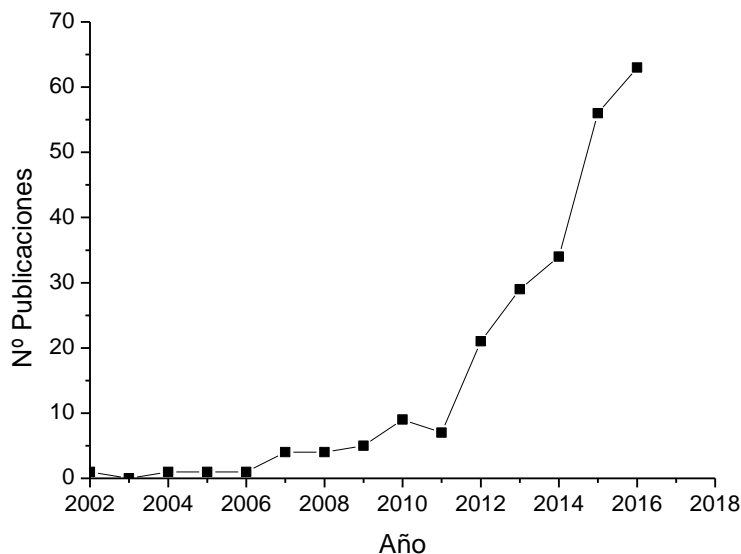


Figura I. 6. Evolución de las publicaciones sobre materiales de electrodos para CDI. (Fuente: Scopus.

Palabras clave: electrode materials, capacitive deionization. 28 de Noviembre 2016).

La tendencia observada desde 2010 hasta la actualidad puede asociarse con los estudios llevados a cabo en paralelo en otras disciplinas entorno al desarrollo de materiales prometedores para el almacenamiento de energía como el grafeno [57]–[62], composites basados en la introducción de nanopartículas [63]–[68], nanotubos de carbón [69]–[76] o electrodos basados en polímeros conductores [77]–[80].

En resumen, a partir de los estudios relacionados con la CDI citados en los párrafos anteriores, se puede concluir que los electrodos utilizados en esta tecnología deben combinar una serie de propiedades texturales y eléctricas adecuadas: presentar una superficie específica alta para que se puedan adsorber la mayor cantidad de cargas, mantener una buena difusión de los iones, una elevada conductividad eléctrica que suponga una resistencia pequeña en el dispositivo y una buena estabilidad química y electroquímica frente al número de ciclos.

1.4.2. Diseño de Celdas y Dispositivos de CDI

No solo resulta importante el avance en las propiedades de los materiales de los electrodos, sino también el modo en el que éstos se disponen en los dispositivos de CDI y cómo se establecen las condiciones de flujo del electrolito en ellos. Atendiendo a la bibliografía, se han estudiado y desarrollado varios tipos de diseños de celdas para llevar a cabo la desalinización mediante aplicación de la CDI. En la Figura I. 7 se han representado de forma esquemática los principales tipos de diseños de dispositivos de CDI.

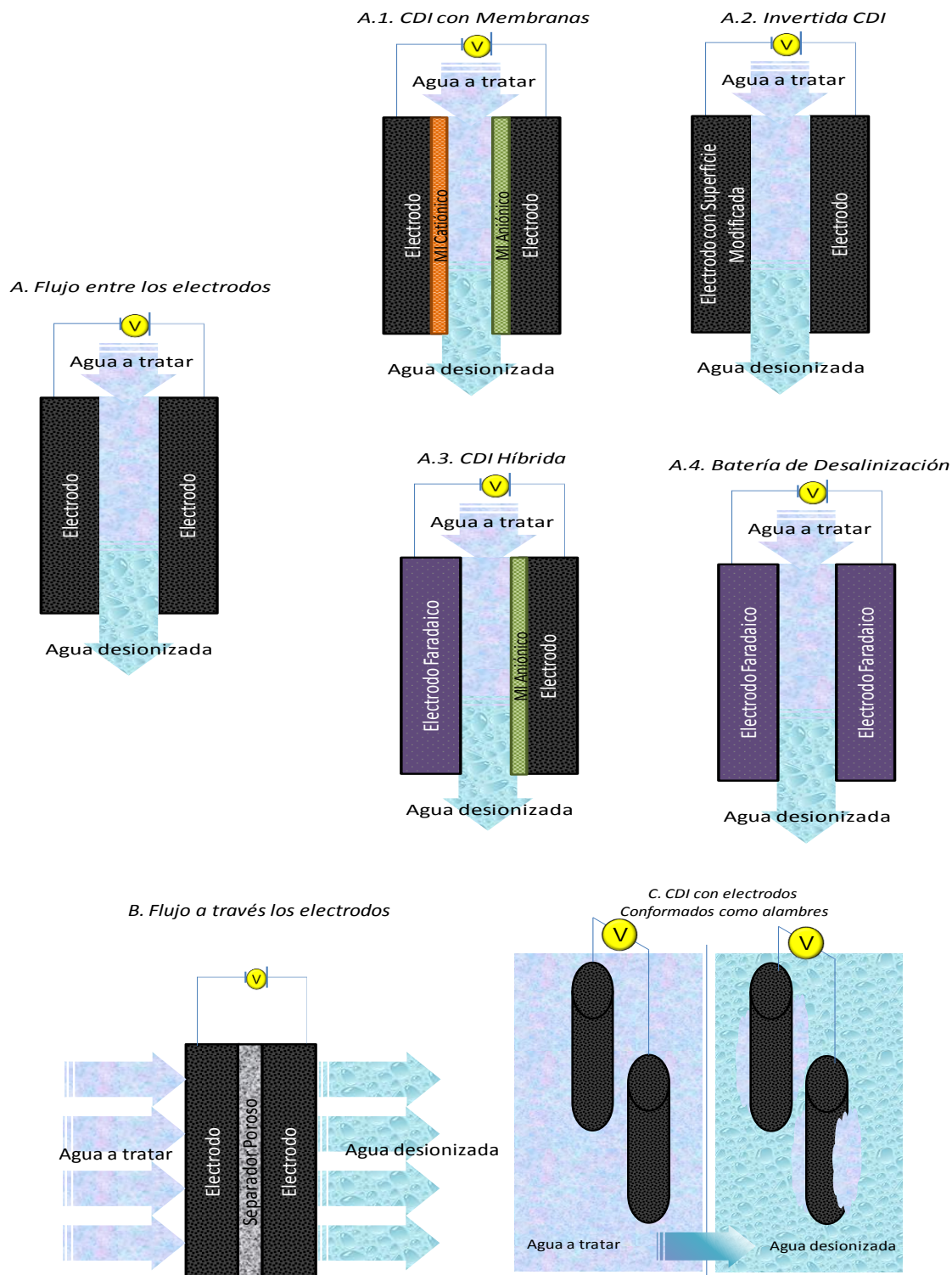


Figura I. 7. Diseños de Celdas de Desionización Capacitiva [81][82].

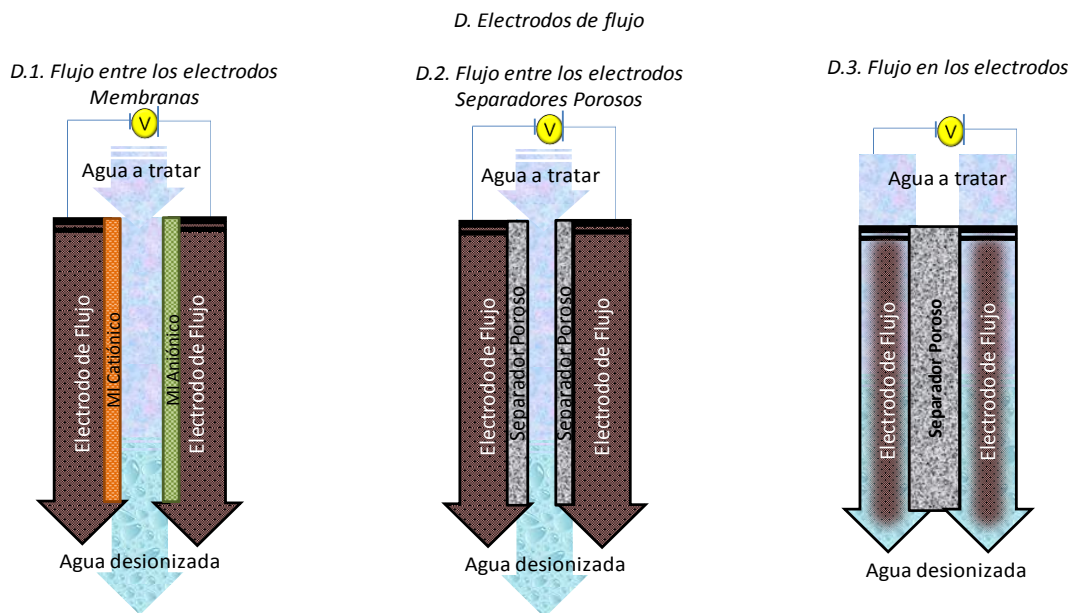


Figura I. 7. (Continuación) Diseños de Celdas de Desionización Capacitiva [81][82].

Como puede observarse en Figura I. 7, los diseños de celdas de CDI se dividen en función de si los electrodos son estáticos (A-C) o si son electrodos de flujo en los que las partículas de material activo se encuentran formando un lecho fluidizado (D). En la configuración A el electrolito circula entre los electrodos, mientras que en la configuración B el electrolito circula a través de los electrodos, siendo esta la principal diferencia entre ambas configuraciones. La configuración A, que fue la primera que se empleó en un estudio de deionización capacitiva [24], tiene como principal ventaja que el diseño del sistema es el más simple y más económico al no tener que realizar operaciones de mantenimiento exhaustivas, a excepción del reemplazo de electrodos por su envejecimiento. En cuanto a la configuración B, esta presenta la desventaja de requerir mayores presiones para circular el electrolito y, por lo tanto, mayores consumos de bombeo y su principal ventaja es que se puede compactar la celda y reducir la resistencia de la celda, por lo que se podría emplear cuando los materiales tienen un cierto espesor y con cierto desarrollo estructural para facilitar el aprovechamiento de todo el material [82].

La configuración en la que el electrolito circula entre los electrodos, en perpendicular al campo eléctrico creado ha sido la más estudiada debido a su simplicidad de diseño y buenas prestaciones [82]. Dentro de esta configuración dependiendo de la naturaleza de los electrodos o del uso de membranas se distinguen cuatro tipos de dispositivos:

- *A.1.CDI con membranas (MCDI) [83][38].* Se trata de la primera configuración en la que se han incorporado dos membranas iónicas; una membrana aniónica frente al ánodo y una catiónica frente al cátodo. En la etapa de carga, se produce la adsorción de los iones

correspondientes; y en la descarga, la desorción de los mismos en la corriente de efluente, sin riesgo de que los iones de signo opuesto sean adsorbidos en los electrodos durante la descarga, aumentando así la eficiencia del proceso. Se consiguen sistemas mucho más eficientes, pero a costa de introducir unos mayores costes asociados al uso y mantenimiento de membranas en el proceso.

- A.2. *CDI invertida* (*iCDI* del inglés *Inverted CDI*) donde se protege el electrodo positivo respecto de reacciones de oxidación que limitan la vida útil del mismo [48] mediante el uso de un material activado con carga superficial negativa como ánodo y como cátodo un material impoluto. De esta manera, el comportamiento de la celda se invierte (desorción en carga-adsorción en descarga).
- Las configuraciones A.3 y A.4 que combinan uno o dos electrodos tipo batería respectivamente [85][86].

La configuración C, denominada desalación con cables o barras móviles [81], consiste en el uso de un conjunto de cables o finas barras agrupadas constituyendo las celdas, disponiendo próximos entre sí los que actúan de ánodo y los que actúan de cátodo. El conjunto de electrodos es sumergido en el líquido a purificar, y mientras se aplica potencial, los iones son retenidos. Una vez finaliza la carga, los electrodos se elevan y se sumergen en el líquido de concentrado, donde el voltaje aplicado será cero, y los iones inicialmente retenidos, serán liberados.

En la actualidad, se están investigando en detalle nuevos conceptos de diseño de la CDI basados en los sistemas de baterías de flujo, tales como las configuraciones: D.1-D.3, indicadas en la Figura I. 7 [87]–[89]. En ellas, tanto el ánodo como el cátodo consisten en suspensiones de partículas de carbón activas que son bombeadas y el electrolito fluye bien entre ellos o bien formando la suspensión de material activado.

Una vez definido el diseño del dispositivo de desionización, en el caso de que el sistema esté compuesto por más de un par de electrodos, es decir, varios compartimentos, es necesario definir cómo se va a realizar la conexión entre los mismos. La forma de conectar eléctricamente bien en serie o en paralelo, va a condicionar de forma significativa los resultados asociados a los parámetros eléctricos del circuito y, por lo tanto, las condiciones en las que se va a llevar a cabo la desionización capacitiva. En la Figura I. 8 se muestran las dos alternativas de conexionado eléctrico de varios condensadores:

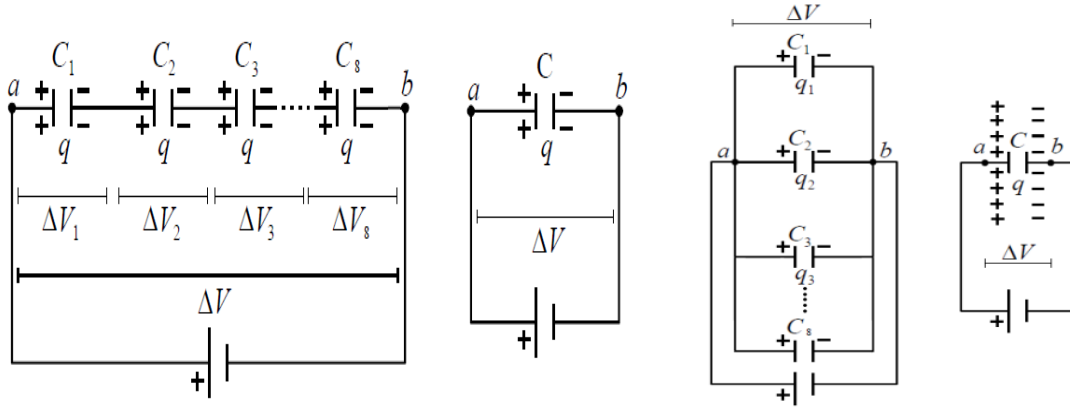


Figura I. 8. Asociación de condensadores en serie (Izqda.) y en paralelo (Dcha.).

En ambas partes de la figura anterior se trata de la asociación de condensadores conectados a una fuente continua. Cuando se establece una asociación de condensadores en serie (Figura I. 8-Izqda.), la densidad de corriente que circula en cada uno es la misma. Esta asociación de condensadores permite establecer un voltaje de trabajo más elevado, con densidades de corriente reducidas. La capacitancia total del circuito equivalente en este tipo de conexión es:

$$\frac{1}{C_t} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{C_i} \quad (1.2)$$

Donde C_t (F) es la capacitancia total del circuito equivalente, n es el número de condensadores del circuito original, y C_i (F) es la capacitancia de uno de los condensadores.

En el caso de la asociación en paralelo (Figura I. 8-Dcha.), dichos condensadores se encuentran a la misma diferencia de potencial por lo tanto, la capacitancia total del circuito equivalente asociado es:

$$C_t = \sum_{i=1}^n C_i \quad (1.3)$$

Asumiendo que los condensadores del circuito de partida son idénticos entre sí, C_t será n -veces la capacitancia del condensador empleado en dicho circuito. De esta manera, se conseguiría acumular grandes cantidades de carga aplicando pequeñas diferencias de voltaje.

Debido a que la capacidad equivalente del sistema será mayor en conexión en paralelo en comparación con en serie, será preferible su implementación en dispositivos de desionización capacitiva, con el objetivo de maximizar la cantidad de carga almacenada en el

1ª Parte | Introducción

dispositivo, es decir, la cantidad de iones electroadsorbidos en los electrodos y minimizar las resistencias del sistema. Los voltajes de operación que se establecerán en las celdas, considerando que todas ellas son idénticas, será el mismo y vendrá limitado por la degradación del electrolito. En este caso, al ser un medio acuoso, el voltaje del sistema se limitará a 1.2-1.5 V.

1.4.3. Modos de Operación en CDI

Una vez establecido tanto el diseño como la conexión eléctrica en las celdas de CDI, es necesario definir el modo de operación que se va a utilizar para llevar a cabo la polarización de los electrodos y por lo tanto, la manera en la que se va a realizar la desionización del electrolito.

De forma tradicional, se distinguen dos métodos en función de la variable eléctrica que se fije con un valor constante: voltaje o corriente. También se ha empezado a estudiar la posibilidad de operar mediante pulsos de voltaje de alta frecuencia y baja amplitud: CDI en pulsos (del inglés *pulse CDI*) [90].

En la Figura I. 9 se representan los esquemas asociados a los ensayos a voltaje constante y a corriente constante.

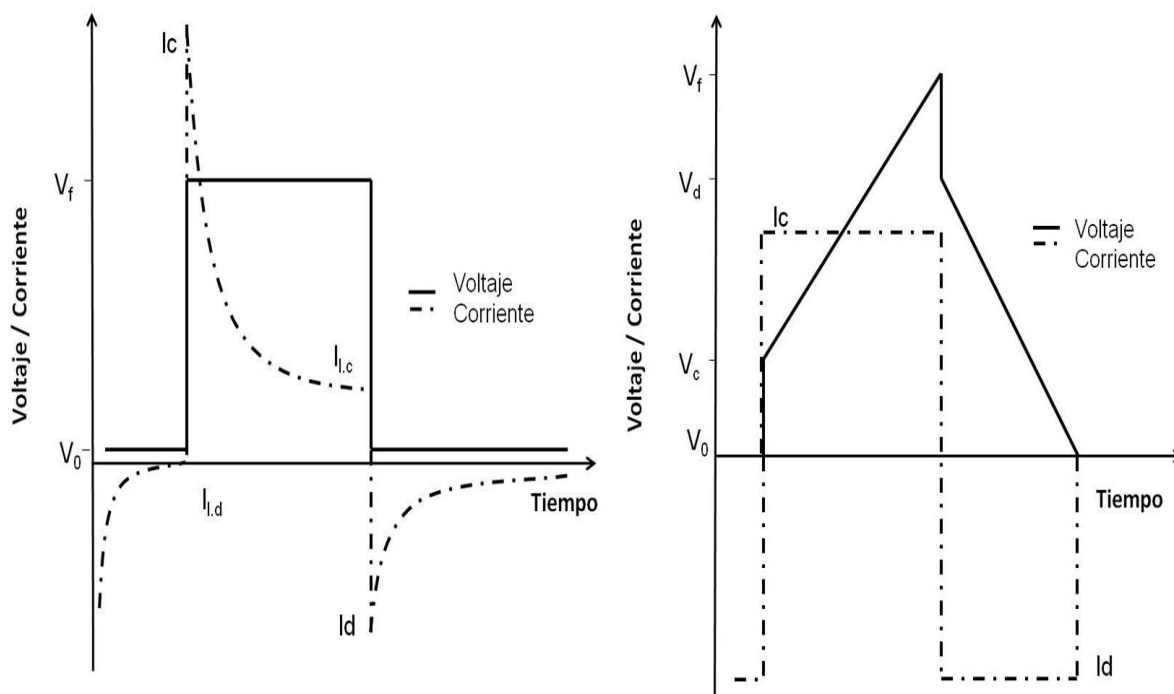


Figura I. 9. Esquemas modos de operación: voltaje constante (Izqda.) y corriente constante (Dcha.).

La mayoría de los estudios publicados se han realizado en condiciones de voltaje constante [81]. Operando a voltaje constante, la concentración salina del efluente disminuye de forma rápida al principio de la etapa pero posteriormente vuelve a aumentar, es decir, la

concentración más baja debida a la adsorción de iones se mantiene durante un periodo corto de tiempo [91]. Una vez realizada la etapa de desionización, el sistema se descarga bien bajo condiciones de circuito abierto o bien se revierte el voltaje constante aplicado llevándolo a 0 V o a otros voltajes, de esta manera se mejoraría la eficiencia en carga del sistema como presentan Kim et al. en [92].

En relación con el punto anterior, a voltaje constante la fuerza impulsora de la desionización es la variación de la intensidad con el tiempo, cuyo valor máximo se obtiene al principio de la etapa y luego disminuye de manera asintótica. A corriente constante, la fuerza impulsora es la variación del potencial de la celda con el tiempo que, si no tienen lugar reacciones secundarias, se mantiene constante hasta finalizar la etapa de carga mientras que el voltaje aumenta de forma lineal de forma similar a la carga de un supercondensador. La variación del voltaje con el tiempo será directamente proporcional a la densidad de corriente establecida de forma que, a mayores densidades de corriente aplicadas de forma constante, los voltios por segundo serán también mayores, disminuyendo el tiempo de carga hasta alcanzar el voltaje máximo establecido en dicha etapa de carga, y viceversa. Como consecuencia, ajustando la densidad de corriente aplicada se puede variar el nivel de desalinización [93].

Teniendo en cuenta los esquemas anteriores y las referencias mencionadas, las principales desventajas de operar a voltaje constante en comparación con corriente constante se enumeran a continuación:

- *Menor control de las condiciones eléctricas*

A voltaje constante, la evolución de la intensidad dependerá de las características y estado de los electrodos y de la disolución a tratar: el aumento de intensidad que se observa al principio alcanzará un valor mayor o menor en función de las condiciones del sistema. Sin embargo, operando a corriente constante, ambas variables eléctricas se podrán fijar y controlar previamente: se elegirá una densidad de corriente aplicada en carga hasta alcanzar un voltaje final máximo que quedará fijado. De esta manera la desionización se realizará más o menos rápido en función de las características del dispositivo y electrolito pero ambas variables establecidas previamente por el operador.

- *Bajo porcentaje de recuperación de agua*

Este porcentaje hace referencia a la cantidad de agua desionizada producida frente al agua a tratar introducida en el sistema. Al establecerse el mínimo de concentración durante los primeros momentos de la etapa de carga (desionización) a voltaje constante, la cantidad de agua desionizada producida respecto de la tratada será mayor al principio de la etapa e irá

disminuyendo conforme transcurra la misma. Sin embargo, a corriente constante, la producción de agua desionizada se mantiene en un valor constante durante el transcurso de la etapa, por lo que es un modo operacionalmente más práctico.

1.4.4. Prestaciones Energéticas y de Eficiencia

Debido a que el fundamento de la CDI se basa en el movimiento de la fase minoritaria (iones) en relación a la mayoritaria (medio acuoso) y no al contrario como en el caso de las principales tecnologías de desalinización [81], es de esperar que la CDI pueda presentar ventajas significativas en términos energéticos respecto de los dispositivos actuales de desalinización. Además, las condiciones eléctricas no requieren de altos voltajes de operación ni densidades de corriente elevadas. Otra gran ventaja que tiene asociada la CDI en comparación con la ósmosis inversa, es que no requiere de altas presiones de operación y sólo tendrá en cuenta el consumo energético asociado a las bombas que impulsarán el electrolito por el circuito del dispositivo experimental. Pese a ser uno de los aspectos claves de la tecnología de desionización capacitiva, en bibliografía existen relativamente pocas publicaciones relacionadas con los parámetros energéticos y con cómo gestionar la energía puesta en juego en dispositivos de CDI.

En la Figura I. 10 se han representado las publicaciones relacionadas con energía en desionización capacitiva desde 2010.

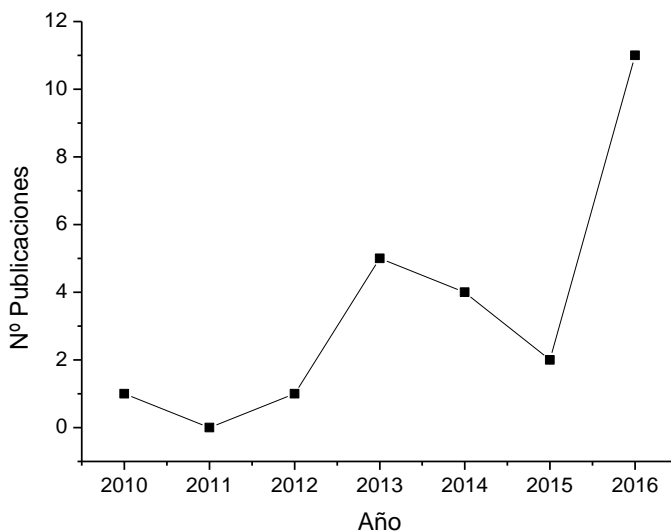


Figura I. 10. Evolución de las publicaciones sobre energía en CDI. (Fuente: Scopus. Palabras Clave: energy, capacitive deionization. 28 de Noviembre 2016)

Pese a que parece que se inicia una tendencia exponencial en cuanto a estudios relacionados con los aspectos energéticos en desionización capacitiva, habría que esperar a ver si el número de artículos sigue en aumento este año y en 2018. En comparación con la Figura I. 6 en la que se representaba la tendencia en el número de publicaciones relacionadas con materiales de electrodos para CDI, para el mismo periodo, 2010-2016, se puede concluir que se ha dado más prioridad estos últimos años al desarrollo de materiales para esta tecnología frente a la evaluación de los parámetros energéticos y figuras de mérito asociados a la gestión energética de la desionización capacitiva.

La primera evaluación del consumo energético fue publicada por Farmer et al. situando en 0.1 kWh m^{-3} el consumo teórico de un sistema de CDI basado en aerogeles de carbón que realizaba el tratamiento de una disolución de 1000 ppm de NH_4CO_4 y considerando una eficiencia del ciclo del 90 % [31]. No fue hasta el 2005 cuando se retomó el interés en la evaluación de las prestaciones energéticas, Welgemoed et al. presentaron un estudio de un banco de ensayos de CDI para realizar el tratamiento de agua salobre de 2000 ppm con una eficiencia del 50 % donde el consumo que se obtuvo fue de 0.6 kWh m^{-3} [94].

En el periodo mostrado en la figura anterior destacan los estudios llevados a cabo por Demirer et al. y Zhao et al. sobre la gestión y consumos energéticos en dispositivos de desionización. En el estudio desarrollado por Demirer et al. [92], se realizó la evaluación de la duración de las etapas de carga y descarga para optimizar los parámetros energéticos en condiciones de concentración y de tamaño de dispositivo distintas. Los resultados experimentales obtenidos fueron muy prometedores ya que destacan el hecho de que el ratio de recuperación de energía es directamente proporcional a la concentración de la disolución de entrada y al tamaño del dispositivo. En cambio, Zhao et al. [93] establecieron un sistema de CDI con membranas para realizar el tratamiento de aguas con 3,000 ppm y evaluaron tanto los consumos energéticos asociados a la incorporación de dicha membrana como con el modo de operación empleado (corriente o voltaje constante). Se consiguió reducir la concentración a 1,000 ppm y consumos inferiores a 2 kWh m^{-3} situando esta tecnología en los mismos niveles de consumo que la ósmosis inversa.

En los años 2013 y 2016 se observa un aumento en las publicaciones sobre energía en los cuales fueron publicados dos artículos relacionados con los resultados de la presente tesis doctoral: *Optimizing the energy efficiency of capacitive deionization reactors working under real-world conditions* [48] y *New Operational Modes to Increase Energy Efficiency in Capacitive Deionization Systems* [96] respectivamente.

Recientemente, se ha publicado por primera vez el término que relaciona la cantidad de sal adsorbida normalizada por unidad de energía consumida. A. Hemmatifar et al. introducen este

concentro definido como ENAS (del inglés, *Energy Normalized Adsorbed Salt*) [60]. En este estudio cuantifican los mecanismos de pérdidas de energía en función del rango de densidad de corriente aplicada: a bajas dominan las pérdidas asociadas a procesos parásitos (posibles reacciones redox) y a altas, la energía se pierde por fenómenos resistivos. Estos estudios y análisis resultan de gran importancia y utilizad a la hora de maximizar la eficiencia energética del sistema de CDI ya que la energía que se pone en juego en la etapa de carga no sólo se invierte en la electroadsorción de iones sino también en superar la caída óhmica asociada a la resistencia del desionizador, en la desorción de los co-iones [41][42][98], en fenómenos de intercambio de iones [82] y en las reacciones faradáicas que pueden tener lugar en función del voltaje presente en el electrodo [99][100].

También hay que destacar el artículo publicado en 2016 por Álvarez-González et al. en el que desarrollan tanto teórica como experimentalmente la gestión de la energía entre dos módulos de desionización capacitiva concluyendo que existe una superficie de electrodo y una densidad de corriente óptimas que permiten minimizar las pérdidas de energía y mejorar la eficiencia en la transferencia de un módulo al otro [51]. Este grupo de investigación había publicado en 2014 dos artículos también relacionados con el convertidor de energía necesario para dispositivos de CDI así como la estrategia de control para llevar a cabo la gestión energética de los dispositivos de CDI [101][102].

1.5. Situación actual de la tecnología de CDI

Potencialmente, la desionización capacitiva se puede aplicar al tratamiento de cualquier electrolito que contenga iones. Gracias a esta gran versatilidad, se ha evaluado la aplicación de dicha tecnología en un amplio rango de aplicaciones y, pese a no ser una tecnología plenamente comercial (hasta la fecha, sólo se han reportado cuatro instalaciones de plantas piloto de CDI [34], [94][103][104] y una basada en CDI con membranas –MCDI– [105]), actualmente se comercializan módulos de desionización capacitiva con distintos rangos de funcionamiento y de capacidades para realizar el tratamiento de aguas contaminadas de diversa naturaleza. Las principales aplicaciones estudiadas y empresas se resumen a continuación.

1.5.1. Desalinización de agua salobre y agua marina

La aplicación de la CDI más extendida y con mayor número de publicaciones entorno a ella es la desalinización de aguas salobres. Por ello, la mayoría de los ensayos a nivel de laboratorio tanto de evaluación de dispositivos de CDI como de nuevos electrodos se suelen realizar en electrolitos sintéticos de NaCl, KCl o NaHCO₃ [82],[106]-[108].

Sin embargo, en el estudio llevado a cabo por Xu et al. [103] emplearon aguas salobres reales procedentes de una planta de producción de gas en Eastern Montana, en Estados Unidos.

En este estudio se utilizó además un módulo de CDI comercial, basado en aerogeles de carbón, suministrado por la empresa Capacitive Deionization Technology (CDT) System Inc. (Dallas, Texas). Este mismo tipo de electrodos había sido utilizado años antes por Welgemoed et al. en su trabajo realizado en escala de planta piloto, donde probaron que la CDI se presentaba como una tecnología económicamente viable respecto la ósmosis inversa en el tratamiento de electrolitos de concentraciones inferiores a 2,000 ppm [94].

En Australia también se han realizado ensayos de CDI utilizando aguas reales salobres subterráneas [34][35] en los que los dispositivos de CDI que fueron facilitados por la empresa AquaEWP (San Antonio, Texas) alcanzan una retirada de sal entre el 75-80%. Dicha compañía oferta varios módulos de CDI de escala de planta piloto con capacidades de producción desde 80 L h⁻¹ hasta 160 L h⁻¹.

En cuanto al tratamiento de aguas marinas mediante CDI, pese a aspirar a competir con la ósmosis inversa en la desalinización, existen muy pocos estudios sobre las prestaciones que se pueden obtener mediante CDI. Uno de ellos, es el estudio realizado por Jeon et al. utilizando disoluciones de 35 g L⁻¹ y electrodos de flujo a través (ver Figura I. 7) en los que consiguieron una retirada del 95 % aplicando voltaje constante de 1.2 V durante 15 minutos [84]. Por último destacar que se han realizado estudios de simulación basados en la combinación de la ósmosis inversa con CDI de manera que la entrada la ósmosis es agua de mar y la CDI lleva a cabo el tratamiento de la corriente de permeado de la primera produciendo agua ultrapura. Se alcanzaron consumos energéticos alrededor de 3 kWh m⁻³ y un ratio de agua ultrapura obtenida respecto del total de agua producida entre un 5 y un 38 % dependiendo del caso de estudio [15][109].

1.5.2. Reducción de efluentes de salmueras

Otro posible nicho de mercado de la CDI es su posible aplicación como tecnología viable para la reducción de las corrientes de alta concentración en sales. Los sistemas que permiten minimizar dichos efluentes se asocian con el concepto de nivel de vertido cero (*ZLD*, del inglés *Zero-Liquid Discharge*). Este concepto no sólo tiene en cuenta la minimización del impacto ambiental sino también el aumento en el ratio de recuperación de agua y por lo tanto una mejor gestión del recurso hídrico en las instalaciones. Los principales sistemas utilizados actualmente son los evaporadores, la destilación por membranas y los cristalizadores [22]. Estos dispositivos llevan asociados unos costes capitales elevados. Una de las estrategias que pueden emplearse para disminuirlos es el reemplazo del equipo que requiere de energía térmica para llevar a cabo la concentración por una tecnología que no requiera un consumo energético tan elevado. En este contexto surgen como posibles alternativas la electrodialisis inversa [16][20] y la desionización capacitiva [110].

Respecto a la desionización capacitiva, Lee et al. llevaron a cabo un estudio en el que el principal objetivo era la modificación de los pretratamientos realizados en la ósmosis inversa para evitar fenómenos de incrustaciones en los electrodos de una posterior etapa de CDI que trate el rechazo de la ósmosis [110]. Los bancos de ensayos de CDI (modelo DesEL 400) fueron suministrados por ENPAR Technologies Inc. (Canadá) y permitieron alcanzar más de un 88 % de retirada de iones con un consumo inferior a 1 kWh m^{-3} y una recuperación del 85 % del rechazo de la ósmosis.

1.5.3. Ablandamiento de aguas y tratamiento de aguas residuales

Debido a que el fundamento de la desionización capacitiva permite la retirada del medio de especies iónicas, se ha estudiado la CDI para su aplicación en la reducción del contenido de iones calcio y magnesio, principales causantes de la dureza del agua. La tecnología más establecida industrialmente son las resinas de intercambio iónico cuyo punto débil es la generación de altas cantidades de residuos asociados a la regeneración de las resinas. Sin embargo, la CDI puede presentarse como una alternativa a dicha tecnología al poder controlar la concentración del efluente generado y al ofrecer unos ratios más elevados de recuperación de agua.

Seo et al. publicaron en 2010 un estudio que destacaba la posible aplicación de la CDI en el ablandamiento de aguas [111]. En esta publicación mostraban cómo función de la selectividad y de la estructura porosa de los electrodos, los iones divalentes podían electroadsorberse de manera preferente frente a los monovalentes. Posteriormente, Zhao et al. publicaban un mecanismo de electroadsorción de iones con diferentes estados de carga en el cual al principio de la operación en el sistema de CDI, la electroadsorción de iones monovalentes estaría favorecida y posteriormente se invertiría esta tendencia a favor de la adsorción de los bivalentes [112]. Lado et al. mostraron resultados sobre la retirada de CaSO_4 en sistemas de CDI asimétricos, en los que un electrodo estaba recubierto por SiO_2 y el otro por Al_2O_3 , de manera que se obtuvo un ratio de eliminación de 4.48 mg g^{-1} de dicha sal. En este estudio se puso además en evidencia la importancia de las posibles adsorciones específicas en el rendimiento de la regeneración [46].

Por otro lado, en relación a la aplicación de la CDI para la remediación de aguas residuales, se han realizado estudios utilizando corrientes de desecho generadas en distintas industrias como por ejemplo plantas de generación de electricidad [80], plantas de generación de gas natural [103] o la industria minera con módulos de la compañía ENPAR Technologies Inc. (Canadá). En cuanto a las empresas que comercializan módulos de CDI para el tratamiento de efluentes industriales o tratamiento de aguas residuales, destaca EST Water & Technologies (China). Esta compañía desarrolla dispositivos de CDI para la aplicación de aguas subterráneas, efluentes de la industria petroquímica, papelera o industrias fertilizantes entre otras [79].

1.5.4. Retirada de compuestos iónicos de interés

Iones como el nitrato, el cadmio, el cromo, litio o los metales pesados como el cobre, dependiendo de la concentración en medio acuoso pueden suponer problemas para la salud humana debido principalmente a su toxicidad. Por ello, se han realizado numerosos estudios para la implementación de la CDI como tecnología viable para mitigar la concentración de iones con efectos perjudiciales o contaminantes en medios acuosos.

Por ejemplo Huyskens et al. utilizaron un banco de ensayos de CDI proporcionado por Enpar Technologies Inc. (Canadá) donde realizaron ensayos con distintas sales con nitratos [113]. En el estudio de Broséus et al. [114], también usaron dispositivos de la compañía ENPAR Technologies Inc. consiguiendo reducir tanto nitratos como iones amonio en más de un 80 % respecto de las condiciones iniciales fijadas entre 150 y 3000 ppm de sólidos totales disueltos con un consumo de energía asociado entre 0.5 y 5.35 kWh m⁻³.

Recientemente, Huang et al. [115] han publicado en el que estudian los mecanismos de retirada de cromo, cadmio y plomo mediante CDI tanto de forma individual como la competencia que se establece estando varios de ellos en el mismo medio. Los resultados muestran que la retirada del cromo se ve favorecida, seguido del plomo y el cadmio. Y sin embargo, en los test realizados con los tres iones a la vez se observa que la adsorción de cadmio se inhibe en presencia de iones plomo y cromo.

Por último, destacar el estudio de Hu et al. [66] en el que se evalúa la retirada de Cu²⁺ electrodos basados en óxido de manganeso y fibras de carbón. Se obtuvieron 173 mg g⁻¹ de electroadsorción de cobre y además mediante la aplicación de voltaje, se pudieron regenerar dichos electrodos.

Capítulo 2. Objetivos y Plan de trabajo

2.1. Objetivos

El presente trabajo de Tesis Doctoral se encuadra dentro de la línea de investigación dirigida al desarrollo de tecnologías energéticas limpias que se lleva a cabo en el Instituto IMDEA Energía, siendo parte de las actividades de investigación y desarrollo de sistemas para el tratamiento de aguas de alta eficiencia energética a las que se dedica la Unidad de Procesos Electroquímicos.

El objetivo principal de la investigación desarrollada es la evaluación de diferentes condiciones de operación en dispositivos de CDI de varios tamaños analizando los fenómenos que ocurren en el sistema durante el proceso de desionización (recarga) y durante la recuperación de la energía en la regeneración (descarga), desde un punto de vista no solo del aumento en el grado de desalinización y la eficiencia energética en electrolitos de alta salinidad (15 g L^{-1}) si no también en previsión de una posible aplicación de la CDI a nivel industrial.

Para conseguir este objetivo se han abordado varios estudios con los siguientes objetivos específicos:

- Establecer una correlación entre el comportamiento electroquímico y las propiedades fisicoquímicas de materiales carbonosos para su empleo en electrodos de desionización capacitiva.
- Seleccionar el material más prometedor para su empleo en dispositivos de desionización capacitiva que requieran un compromiso entre la retirada de iones y la energía invertida en este proceso.
- Prueba de concepto de dispositivos de CDI a escala de laboratorio. Evaluación en términos eléctricos de las prestaciones energéticas con distintos contenidos salinos electrolitos en condiciones de circulación de electrolito.
- Aumentar las prestaciones de desalinización y de eficiencia energética en dispositivos de CDI mediante el estudio del impacto de las variables de operación y del tipo de electrodo empleadas en escala de celda de flujo para el tratamiento de aguas altamente salobres.
- Identificación de fenómenos que tengan lugar en el desionizador en función de las condiciones de operación empleadas y que conlleven el empeoramiento del grado de desionización y de la eficiencia energética con distintas celdas de flujo.
- Aumentar la recuperación de energía mediante el estudio de la influencia de las condiciones de operación establecidas en las etapas de carga (desionización) y descarga (regeneración).

1ª Parte | Introducción & Objetivos

- Evaluación del escalado desde celda de flujo a un Módulo de Desionización Capacitiva prototipo de CDI. Identificación de aspectos críticos de diseño y estimación y análisis de consumos energéticos netos en función de los resultados experimentales obtenidos.
- Estudio y evaluación de la aplicación de CDI en distintos escenarios para analizar su implementación real en plantas.

2.2. Objectives

The main objective of the research developed in this doctoral thesis is the evaluation of different operating conditions in CDI devices of various sizes, analyzing the phenomena occurring in the system during the deionization (charge) process and during the recovery of the energy in the regeneration (discharge) from a point of view not only of the increase in the degree of desalination performance and energy efficiency in high salinity electrolytes (15g L^{-1}) but also in anticipation of a possible application of the CDI at an industrial level.

To achieve this objective, several studies have been addressed with the following specific goals:

- To establish a correlation between the electrochemical behavior and physicochemical properties of carbonaceous materials for their use in capacitive deionization electrodes.
- Select the most promising material for its use in capacitive deionization devices that require a compromise between the removal of ions and the energy invested in the deionization process.
- Proof-of-concept of laboratory scale CDI devices. Evaluation in electric terms of energy performance with different electrolyte salinities under electrolyte flow conditions.
- Increase the desalination and energy efficiency performance of CDI devices by studying the impact of the operating variables and the type of electrode used in the flow cell scale for the treatment of highly brackish water.
- Identification of phenomena taking place in the CDI devices depending on the operating conditions used and that may lead to the diminishing of the degree of deionization as well as in the energy efficiency.
- Increase the energy recovery by studying the influence of the operating conditions established in the stages of charging (deionization) and discharging (regeneration) stages.
- Evaluation of the scaling-up process from flow-cell to CDI reactor prototype. Identification of critical aspects of design as well as estimation and analysis of net energy consumption based on the experimental results obtained.
- Study and evaluation of the application of CDI in different scenarios for its implementation in real plants. Evaluation and estimation costs associated to a CDI technology integrated

in a reverse osmosis plant to increase the production of drinking water without increasing the consumption of water of capture.

2.3. Plan de Trabajo

Para llevar a cabo estos estudios se realizaron actividades como el desarrollo de electrodos, de forma que se aumente la cantidad de material activo por área geométrica y se adapte su diseño al del dispositivo (celda de flujo o prototipo) en el que se va a evaluar la capacidad de desionización así como a las características específicas del agua a tratar.

La metodología en esta investigación incluye la utilización de diversas técnicas de análisis morfológico y microtextural de los materiales carbonosos, así como el empleo de técnicas electroquímicas que permitirán determinar el comportamiento de adsorción y desorción.

La hipótesis de partida es que, ya sea utilizando materiales electródicos con una distribución del tamaño de poro que permita un rápido y reversible proceso de adsorción de iones o bien adaptando el diseño del sistema electrodo-colector de corriente y las condiciones de operación, es posible desarrollar un sistema de CDI con alta capacidad de retirada de iones y bajo consumo, en un amplio rango de rango de salinidad.

El plan de trabajo incluye los siguientes pasos:

1. Estudio de materiales electródicos con propiedades adecuadas para desionización capacitiva.
 - a) Principalmente materiales carbonosos con un gran desarrollo superficial, una distribución estrecha de tamaños de poro y bajo coste de preparación. Estos materiales se han caracterizado desde los puntos de vista textural y microestructural.
 - b) Preparación y caracterización de conjunto colector de corriente-electrodo. Se prepararán electrodos utilizando distintos procedimientos para soportar el material activo del electrodo sobre un colector de corriente de alta conductividad eléctrica y compatibilidad química con las aguas a tratar.
 - c) La estrategia a seguir estará basada en preparar inicialmente una variedad amplia de electrodos de pequeño tamaño ($\sim 1 \text{ cm}^2$) y caracterizarlos estableciendo correlaciones entre los materiales que los componen, su estructura, y sus prestaciones electroquímicas.

1ª Parte | Introducción & Objetivos

2. Utilizando los mejores electrodos obtenidos en la tarea previa se han adaptado a condiciones dinámicas y se ha llevado a cabo una prueba de concepto en celda de flujo y su posterior escalado a dimensiones de prototipo.

- a) Para los ensayos en las celdas de laboratorio se han fabricado electrodos de unos 10 cm^2 de área geométrica activa y se han caracterizado sus prestaciones en módulos que incorporan todos los elementos necesarios para controlar caudales, tensiones y corrientes eléctricas.
- b) En el escalado se ha elegido la mejor combinación de electrodos y sustrato metálico de la etapa previa y se ha adaptado el conjunto para incorporarlo a un Módulo de Desionización Capacitiva prototipo con electrodos de áreas geométricas de 300 cm^2 .

A raíz de los resultados del punto 2 se han establecido los principales criterios de diseño y se ha llevado a cabo un análisis de la eficiencia energética, de los parámetros de operación y de los consumos netos de energía teniendo en cuenta las condiciones necesarias asociadas a los procesos de desionización y regeneración. Por último, tomando como base los resultados experimentales obtenidos en el prototipo de CDI, se ha realizado un análisis de los costes operacionales y el coste de inversión de la CDI en diferentes condiciones de aplicación.

Teniendo en cuenta el plan de trabajo anterior, a parte de la presente *1ª Parte* donde se han incluido el Capítulo 1. *Introducción* y el Capítulo 2. *Objetivos y Plan de Trabajo*, el contenido central de la memoria se ha dividido en los siguientes dos partes:

- ***2ª Part. CDI Electrodes: Small-Scale Evaluation.***

En ella se incluyen los resultados relacionados con el punto 1 del plan de trabajo conformando el tercer capítulo, redactado en inglés:

Chapter 3. Development of Electrode Materials for CDI.

- ***3ª Parte. Dispositivos Experimentales de CDI: Celdas de Flujo y Escalado a Prototipo de Desionizador.***

En el que se presentan los resultados asociados al punto 2. Se dividen en dos capítulos:

Capítulo 4. Dispositivos de CDI basados en Electrodos de Carbón Activado.

Capítulo 5. Evaluación del Prototipo de Reactor de CDI para su Aplicación en Aguas Salobres.

1ª Parte | Introducción & Objetivos

La estructura de los capítulos 3, 4 y 5 mencionados anteriormente, se ha dividido en cinco partes: introducción, metodología empleada, discusión de los principales resultados, una sección de conclusiones y por último las referencias empleadas. En el caso de los capítulos 4 y 5 incluidos en la 3ª Parte, la introducción y la metodología son comunes.

- **4ª Parte. Conclusiones Finales.**

En ella se incluye el siguiente capítulo:

Capítulo 6. *Conclusiones & Retos en CDI.*

- **5ª Parte. Contribuciones Científicas.**

Donde incluye el siguiente capítulo y los anexos de la tesis.

Capítulo 7. *Contribuciones Científicas.*

Referencias 1ª Parte

- [1] U. Nations, "The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a sustainable world," 2015.
- [2] U.S. Department of Energy, "The Water-Energy Nexus: Challenges and Opportunities. Overview and Summary," 2014.
- [3] J. B. Zimmerman, J. R. Mihelcic, and J. Smith, "Global Stressors on Water Quality and Quantity," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 12, pp. 4247–4254, Jun. 2008.
- [4] M. a Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, and A. M. Mayes, "Science and technology for water purification in the coming decades," *Nature*, vol. 452, no. 7185, pp. 301–10, Mar. 2008.
- [5] Q. Schiermeier, "Purification with a pinch of salt," *Nature*, vol. 452, pp. 260–261, 2008.
- [6] J. Chenoweth, "Minimum water requirement for social and economic development," *Desalination*, vol. 229, no. 1–3, pp. 245–256, Sep. 2008.
- [7] M. Elimelech and W. a Phillip, "The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment," *Science*, vol. 333, no. 6043, pp. 712–7, Aug. 2011.
- [8] A. Al-Karaghoul and L. L. Kazmerski, "Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 24, pp. 343–356, Aug. 2013.
- [9] "Desalination by the numbers." [Online]. Available: <http://idadesal.org>.
- [10] E. García-Quismondo, C. Santos, J. Palma, and M. a. Anderson, "On the challenge of developing wastewater treatment processes: capacitive deionization," *Desalin. Water Treat.*, no. December 2014, pp. 1–10, Dec. 2014.
- [11] a. H. Galama, M. Saakes, H. Bruning, H. H. M. Rijnaarts, and J. W. Post, "Seawater predesalination with electrodialysis," *Desalination*, vol. 342, pp. 61–69, Jun. 2014.
- [12] A. Drak and M. Adato, "Energy recovery consideration in brackish water desalination," *Desalination*, vol. 339, pp. 34–39, Apr. 2014.
- [13] R. K. McGovern, A. M. Weiner, L. Sun, C. G. Chambers, S. M. Zubair, and J. H. Lienhard V, "On the cost of electrodialysis for the desalination of high salinity feeds," *Appl. Energy*, vol. 136, pp. 649–661, Dec. 2014.
- [14] R. K. McGovern, S. M. Zubair, and J. H. L. V, "The cost effectiveness of electrodialysis for diverse salinity applications," *DES*, vol. 348, pp. 57–65, 2014.
- [15] Y. a. C. Jande, M. B. Minhas, and W. S. Kim, "Ultrapure water from seawater using integrated reverse osmosis-capacitive deionization system," *Desalin. Water Treat.*, vol. 53, no. 13, pp. 3482–3490, Dec. 2013.

- [16] A. Subramani, M. Badruzzaman, J. Oppenheimer, and J. G. Jacangelo, "Energy minimization strategies and renewable energy utilization for desalination: a review.," *Water Res.*, vol. 45, no. 5, pp. 1907–20, Feb. 2011.
- [17] S. S. Shenvi, A. M. Isloor, and A. F. Ismail, "A review on RO membrane technology: Developments and challenges," *DES*, vol. 368, pp. 10–26, 2015.
- [18] L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, P. Moulin, and P. Ce, "Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges," *Water Res.*, vol. 43, no. 9, pp. 2317–2348, 2009.
- [19] A. M. Urtiaga, R. Iba, and I. Ortiz, "State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates," *Water Res.*, vol. 46, pp. 267–283, 2011.
- [20] C. J. Gabelich, P. Xu, and Y. Cohen, "Chapter 10 Concentrate Treatment for Inland Desalting," *Sustain. Sci. Eng.*, vol. 2, no. 09, pp. 295–326, 2010.
- [21] A. Shulman, I. David, E. Gelman, and M. Priel, "Control and management of brine disposal for inland desalination plants Control and management of brine disposal for inland desalination plants," *Desalin. Water Treat.*, no. February 2015, pp. 37–41, 2012.
- [22] C. T. Officier, "Brine concentration: When less is more," *Glob. Water Intell.*, no. November, pp. 41–51, 2016.
- [23] N. Ghaffour, T. M. Missimer, and G. L. Amy, "Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability," *Desalination*, vol. 309, no. 2013, pp. 197–207, Jan. 2013.
- [24] J. W. Blair and G. W. Murphy, "Electrochemical Demineralization of Water with Porous Electrodes of Large Surface Area," *Adv. Chem. Ser.*, vol. 27, pp. 206–223, 1960.
- [25] G. W. Murphy and D. D. Caudle, "Mathematical theory of electrochemical demineralization in flowing systems," *Electrochim. Acta*, vol. 12, no. 12, pp. 1655–1664, 1967.
- [26] S. A. Reid GW, Townsend FM, "Filed operation of a 20 gallons per day pilot plant unit for electrochemical desalination of brackish water," *Washingt. U.S. Dept. Inter.*, no. 293, p. 20402, 1968.
- [27] et al Johnson AM, Venolia AW, Wilbourne RG, Newman J, Wong CM, Gilliam WS, "The electrosorb process for desalting water," *Washingt. U.S. Dept. Inter.*, no. 516, 1970.
- [28] A. M. Johnson and J. Newman, "Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 118, no. 3, pp. 510–517, 1971.
- [29] A. Soffer and M. Folman, "The electrical double layer of high surface porous carbon electrode," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 38, no. 1, pp. 25–43, 1972.
- [30] J. C. Farmer, D. V Fix, G. V Mack, R. W. Pekala, and J. F. Poco, "Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon aerogel electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 1, pp. 159–169, 1996.

- [31] D. V. Fix, "Capacitive deionization of NH_4ClO_4 solutions with carbon aerogel electrodes," vol. 26, pp. 1007–1018, 1996.
- [32] R. W. Pekala, J. C. Farmer, C. T. Alviso, T. D. Tran, S. T. Mayer, J. M. Miller, and B. Dunn, "Carbon aerogels for electrochemical applications," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 225, pp. 74–80, 1998.
- [33] J. J. Lado, "Study of Asymmetric Capacitive Deionization Cells for Water Treatment Applications," 2014.
- [34] M. Mossad and L. Zou, "A study of the capacitive deionisation performance under various operational conditions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 213–214, pp. 491–7, Apr. 2012.
- [35] M. Mossad, W. Zhang, and L. Zou, "Using capacitive deionisation for inland brackish groundwater desalination in a remote location," *Desalination*, vol. 308, no. October 2011, pp. 154–160, Jan. 2013.
- [36] P. Xu, J. E. Drewes, D. Heil, and G. Wang, "Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology," *Water Res.*, vol. 42, no. 10–11, pp. 2605–17, May 2008.
- [37] R. Zhao, P. M. Biesheuvel, H. Miedema, H. Bruning, and a. van der Wal, "Charge Efficiency: A Functional Tool to Probe the Double-Layer Structure Inside of Porous Electrodes and Application in the Modeling of Capacitive Deionization," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 1, pp. 205–210, Jan. 2010.
- [38] R. Zhao, S. Porada, P. M. Biesheuvel, and a. van der Wal, "Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis," *Desalination*, vol. 330, pp. 35–41, Dec. 2013.
- [39] R. Zhao, O. Satpradit, H. H. M. Rijnaarts, P. M. Biesheuvel, and A. Van Der Wal, "Optimization of salt adsorption rate in membrane capacitive deionization," *Water Res.*, vol. 47, no. 5, pp. 1941–1952, 2013.
- [40] P. M. Biesheuvel, R. Zhao, S. Porada, and a van der Wal, "Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 360, no. 1, pp. 239–48, Aug. 2011.
- [41] E. Avraham, M. Noked, Y. Bouhadana, A. Soffer, and D. Aurbach, "Limitations of Charge Efficiency in Capacitive Deionization II. On the behaviour of CDI cells comprising two activated carbon electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 10, p. P157, 2009.
- [42] E. Avraham, M. Noked, Y. Bouhadana, A. Soffer, and D. Aurbach, "Limitations of charge efficiency in capacitive deionization processes III: The behavior of surface oxidized activated carbon electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 1, pp. 441–447, Dec. 2010.
- [43] E. Avraham, M. Noked, I. Cohen, A. Soffer, and D. Aurbach, "The Dependence of the Desalination Performance in Capacitive Deionization Processes on the Electrodes PZC," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 12, p. P168, 2011.

- [44] J.-H. Lee, W.-S. Bae, and J.-H. Choi, "Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process," *Desalination*, vol. 258, no. 1–3, pp. 159–163, Aug. 2010.
- [45] Z. Chen, H. Zhang, C. Yang, X. Sun, H. Guo, C. Wu, F. Xue, and L. Gao, "Effects of ageing and incorporation of ion-exchange membrane on the electrosorption performance of activated carbon based electrodes modules," *Desalin. Water Treat.*, vol. 51, no. 16–18, pp. 3489–3496, Apr. 2013.
- [46] J. J. Lado, R. E. Pérez-Roa, J. J. Wouters, M. Isabel Tejedor-Tejedor, and M. a. Anderson, "Evaluation of operational parameters for a capacitive deionization reactor employing asymmetric electrodes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 133, pp. 236–245, Sep. 2014.
- [47] J. J. Lado, J. J. Wouters, M. I. Tejedor-Tejedor, M. a. Anderson, and E. Garcia-Calvo, "Asymmetric Capacitive Deionization Utilizing Low Surface Area Carbon Electrodes Coated with Nanoporous Thin-Films of Al₂O₃ and SiO₂," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 8, pp. E71–E78, May 2013.
- [48] E. García-Quismondo, C. Santos, J. Lado, J. Palma, and M. a. Anderson, "Optimizing the energy efficiency of capacitive deionization reactors working under real-world conditions.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 20, pp. 11866–72, Oct. 2013.
- [49] E. García-Quismondo, C. Santos, J. Palma, and M. a. Anderson, "On the challenge of developing wastewater treatment processes: capacitive deionization," *Desalin. Water Treat.*, no. December 2014, pp. 1–10, Dec. 2014.
- [50] M. a. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 12, pp. 3845–3856, Apr. 2010.
- [51] F. J. Álvarez-gonzález, J. A. Martín-ramos, J. Díaz, J. A. Martínez, and A. M. Pernía, "Energy-Recovery Optimization of an Experimental CDI Desalination System," *IEEE Transation Ind. Electron.*, vol. 63, no. 3, pp. 1586–1597, 2016.
- [52] H. Helmholtz, "Studien über electrische Grenzsichten," *Ann. Phys.*, vol. 243, no. 7, pp. 337–382, 1879.
- [53] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte," *J. Phys. Théorique Appliquée*, vol. 9, no. 1, pp. 457–468, 1910.
- [54] D. L. Chapman, "A contribution to the theory of electrocapillarity," *Philos. Mag. Ser. 6*, vol. 25, no. 148, pp. 475–481, 1913.
- [55] L. Pilon, H. Wang, and A. d'Entremont, "Recent Advances in Continuum Modeling of Interfacial and Transport Phenomena in Electric Double Layer Capacitors," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 5, pp. A5158–A5178, 2015.
- [56] J. C. Farmer, S. M. Bahowick, J. E. Harrar, D. V. Fix, R. E. Martinelli, A. K. Vu, and K. L. Carroll, "Electrosorption of Chromium Ions on Carbon Aerogel Electrodes as a Means of Remediating Ground Water," *Energy & Fuels*, vol. 11, no. 2, pp. 337–347, 1997.

- [57] J. S. Sanchez, A. A. Pendashteh, J. Palma, and R. Marcilla, "Anchored Fe₃O₄ Nanoparticles on rGO Nanosheets as High-Power Negative Electrodes for Aqueous Batteries," *Fundam. Appl. Chemelectrochem*, 2017.
- [58] Q. Dong, G. Wang, B. Qian, C. Hu, Y. Wang, and J. Qiu, "Electrospun Composites Made of Reduced Graphene Oxide and Activated Carbon Nanofibers for Capacitive Deionization," *Electrochim. Acta*, vol. 137, pp. 388–394, Aug. 2014.
- [59] A. Amiri, G. Ahmadi, M. Shanbedi, M. Savari, S. N. Kazi, and B. T. Chew, "Microwave-Assisted Synthesis of Highly-Crumpled, Few-Layered Graphene and Nitrogen-Doped Graphene for Use as High-Performance Electrodes in Capacitive Deionization.," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. August, p. 17503, Jan. 2015.
- [60] H. Wang, D. Zhang, T. Yan, X. Wen, L. Shi, and J. Zhang, "Graphene prepared via a novel pyridine–thermal strategy for capacitive deionization," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 45, p. 23745, 2012.
- [61] D.-Y. Koh and R. P. Lively, "Nanoporous graphene: Membranes at the limit.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 5, pp. 385–6, May 2015.
- [62] A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanni, and M. Pumera, "Electrochemistry of Graphene and Related Materials," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 14, pp. 7150–7188, 2014.
- [63] M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, and N. Wu, "Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review," *Nanoscale*, pp. 72–88, 2013.
- [64] T. Takahashi, M. I. Tejedor-Tejedor, J. J. Wouters, R. Perez-Roa, and M. a. Anderson, "Performance of metal oxide nanoparticle sols as binders in activated carbon electrodes," *J. Energy Storage*, vol. 7, pp. 147–158, Aug. 2016.
- [65] M. C. Zafra, P. Lavela, G. Rasines, C. Macías, J. L. Tirado, and C. O. Ania, "A novel method for metal oxide deposition on carbon aerogels with potential application in capacitive deionization of saline water," *Electrochim. Acta*, vol. 135, pp. 208–216, Jul. 2014.
- [66] C. Hu, F. Liu, H. Lan, H. Liu, and J. Qu, "Preparation of a manganese dioxide/carbon fiber electrode for electrosorptive removal of copper ions from water.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 446, pp. 359–65, May 2015.
- [67] T. Kim and J. Yoon, "Relationship between capacitance of activated carbon composite electrodes measured at a low electrolyte concentration and their desalination performance in capacitive deionization," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 704, pp. 169–174, Sep. 2013.
- [68] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, "Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 5, pp. 1597–1614, 2014.
- [69] Y. Gao, L. Pan, H. Li, Y. Zhang, Z. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, "Electrosorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibres composite film electrodes," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 5, pp. 1616–1619, Jan. 2009.
- [70] Y.-X. Liu, D.-X. Yuan, J.-M. Yan, Q.-L. Li, and T. Ouyang, "Electrochemical removal of chromium from aqueous solutions using electrodes of stainless steel nets coated with single wall carbon nanotubes.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no. 1, pp. 473–80, Feb. 2011.

- [71] Y. Zhan, H. Li, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, "Regeneration of carbon nanotube and nanofibre composite film electrode for electrical removal of cupric ions.," *Water Sci. Technol.*, vol. 61, no. 6, pp. 1427–32, Jan. 2010.
- [72] H. Li, Y. Gao, L. Pan, Y. Zhang, Y. Chen, and Z. Sun, "Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes.," *Water Res.*, vol. 42, no. 20, pp. 4923–8, Dec. 2008.
- [73] C. Portet, P. L. Taberna, P. Simon, and E. Flahaut, "Influence of carbon nanotubes addition on carbon–carbon supercapacitor performances in organic electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 139, no. 1–2, pp. 371–378, Jan. 2005.
- [74] A. Subramani and J. G. Jacangelo, "Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review.," *Water Res.*, vol. 75, pp. 164–87, May 2015.
- [75] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, and A. J. Hart, "Carbon Nanotubes : Present and Future Commercial Applications," *Science (80-.)*, vol. 339, no. 6119, pp. 535–539, 2013.
- [76] L. Wen, L. Feng, and H. Cheng, "Carbon Nanotubes and Graphene for Flexible Electrochemical Energy Storage: From Materials to Devices Carbon Nanotubes and Graphene for Flexible Electrochemical Energy Storage : from Materials to Devices," *Adv. Mater.*, vol. 28, pp. 4306–4337, 2016.
- [77] Y. Zhan, L. Pan, C. Nie, H. Li, and Z. Sun, "Carbon nanotube–chitosan composite electrodes for electrochemical removal of Cu(II) ions," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 18, pp. 5667–5671, May 2011.
- [78] B. Jia and W. Zhang, "Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 64, Dec. 2016.
- [79] R. Gracia and D. Mecerreyes, "Polymer with redox properties: materials for batteries, biosensors and more," *Polym. Chem.*, vol. 4, pp. 2206–2214, 2013.
- [80] Y. Shi, L. Peng, and G. Yu, "Nanostructured conducting polymer hydrogels for energy storage applications," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 12796–12806, 2015.
- [81] S. Porada, R. Zhao, a. van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 8, pp. 1388–1442, Oct. 2013.
- [82] M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, and V. Presser, "Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 2296–2319, 2015.
- [83] J. Lee, K. Park, H. Eum, and C. Lee, "Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization," *Desalination*, vol. 196, pp. 125–134, 2006.
- [84] X. Gao, A. Omosebi, J. Landon, and K. Liu, "Surface charge enhanced carbon electrodes for stable and efficient capacitive deionization using inverted adsorption–desorption behavior," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 3, pp. 897–909, 2015.

- [85] J. Lee, S. Kim, C. Kim, and J. Yoon, "Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 3683–3689, Aug. 2014.
- [86] M. Pasta, C. D. Wessells, Y. Cui, and F. La Mantia, "A Desalination Battery," pp. 23–27, 2012.
- [87] S. Jeon, H. Park, J. Yeo, S. Yang, C. H. Cho, M. H. Han, and D. K. Kim, "Environmental Science deionization process utilizing flow-electrodes," *Energy Environ. Sci.*, pp. 1471–1475, 2013.
- [88] S. Porada, D. Weingarth, H. V. M. Hamelers, M. Bryjak, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, "Carbon flow electrodes for continuous operation of capacitive deionization and capacitive mixing energy generation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 24, p. 9313, 2014.
- [89] G. J. Doornbusch, J. E. Dykstra, P. M. Biesheuvel, and M. E. Suss, "Fluidized bed electrodes with high carbon loading for water desalination by capacitive deionization," *Mater. Chem. Adv.*, vol. 4, p. 10, 2016.
- [90] K. Sharma, R. T. Mayes, J. O. Kiggans, S. Yiacoumi, H. Z. Bilheux, L. M. H. Walker, D. W. DePaoli, S. Dai, and C. Tsouris, "Enhancement of electrosorption rates using low-amplitude, high-frequency, pulsed electrical potential," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 129, pp. 18–24, May 2014.
- [91] Y. A. C. Jande and W. S. Kim, "Desalination using capacitive deionization at constant current," *Desalination*, vol. 329, pp. 29–34, Nov. 2013.
- [92] T. Kim, J. E. Dykstra, S. Porada, a van der Wal, J. Yoon, and P. M. Biesheuvel, "Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 446, pp. 317–26, May 2015.
- [93] R. Zhao, P. M. Biesheuvel, and A. Van Der Wal, "Energy consumption and constant current operation in membrane capacitive deionization," *Energy Environ. Sci.*, no. 5, pp. 9520–9527, 2012.
- [94] T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, "Capacitive Deionization Technology™: An alternative desalination solution," *Desalination*, vol. 183, no. 1–3, pp. 327–340, Nov. 2005.
- [95] O. N. Demirer, R. M. Naylor, C. a. Rios Perez, E. Wilkes, and C. Hidrovo, "Energetic performance optimization of a capacitive deionization system operating with transient cycles and brackish water," *Desalination*, vol. 314, pp. 130–138, Apr. 2013.
- [96] E. García-Quismondo, C. Santos, J. Soria, J. Palma, and M. A. Anderson, "New Operational Modes to Increase Energy Efficiency in Capacitive Deionization Systems.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, pp. 6053–6060, May 2016.
- [97] A. Hemmatifar, J. W. Palko, M. Stadermann, and J. G. Santiago, "Energy breakdown in capacitive deionization.," *Water Res.*, vol. 104, pp. 303–311, Aug. 2016.
- [98] E. Avraham, Y. Bouhadana, A. Soffer, and D. Aurbach, "Limitation of Charge Efficiency in Capacitive Deionization I. On the behavior of single activated carbon," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 6, p. P95, 2009.

- [99] D. He, C. E. Wong, W. Tang, P. Kovalsky, and T. D. Waite, "Faradaic Reactions in Water Desalination by Batch-Mode Capacitive Deionization," *Environ. Sci. Technol. Lett.*, vol. 3, no. 5, pp. 222–226, 2016.
- [100] W. Tang, D. He, C. Zhang, P. Kovalsky, and T. D. Waite, "Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes," *Water Res.*, vol. 120, 2017.
- [101] A. M. Pernía, F. J. Álvarez-González, J. Díaz, P. J. Villegas, and F. Nuño, "Optimum peak current hysteresis control for energy recovering converter in CDI desalination," *Energies*, vol. 7, no. 6, pp. 3823–3839, 2014.
- [102] A. M. Pernia, F. J. Alvarez-Gonzalez, M. A. J. Prieto, P. J. Villegas, and F. Nuno, "New control strategy of an up-down converter for energy recovery in a CDI desalination system," *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 29, no. 7, pp. 3573–3581, 2014.
- [103] P. Xu, J. E. Drewes, D. Heil, and G. Wang, "Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology," *Water Res.*, vol. 42, no. 10–11, pp. 2605–17, May 2008.
- [104] M. Mossad and L. Zou, "Study of fouling and scaling in capacitive deionisation by using dissolved organic and inorganic salts," *J. Hazard. Mater.*, vol. 244–245, pp. 387–393, 2013.
- [105] P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, "Membrane capacitive deionization," *J. Memb. Sci.*, vol. 346, no. 2, pp. 256–262, 2010.
- [106] I. Villar, S. Roldan, V. Ruiz, M. Granda, C. Blanco, R. Menéndez, and R. Santamaría, "Capacitive Deionization of NaCl Solutions with Modified Activated Carbon Electrodes †," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 6, pp. 3329–3333, Jun. 2010.
- [107] Y. Liu, C. Nie, X. Liu, X. Xu, Z. Sun, and L. Pan, "Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 15205–15225, 2015.
- [108] E. García-Quismondo, R. Gómez, F. Vaquero, A. L. Cudero, J. Palma, and M. Anderson, "New testing procedures of a capacitive deionization reactor," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 20, pp. 7648–56, May 2013.
- [109] M. B. Minhas, Y. a. C. Jande, and W. S. Kim, "Combined reverse osmosis and constant-current operated capacitive deionization system for seawater desalination," *Desalination*, vol. 344, pp. 299–305, Jul. 2014.
- [110] L. Y. Lee, H. Y. Ng, S. L. Ong, G. Tao, K. Kekre, B. Viswanath, W. Lay, and H. Seah, "Integrated pretreatment with capacitive deionization for reverse osmosis reject recovery from water reclamation plant," *Water Res.*, vol. 43, no. 18, pp. 4769–4777, 2009.
- [111] S.-J. Seo, H. Jeon, J. K. Lee, G.-Y. Kim, D. Park, H. Nojima, J. Lee, and S.-H. Moon, "Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications," *Water Res.*, vol. 44, no. 7, pp. 2267–75, Apr. 2010.
- [112] R. Zhao, M. van Soestbergen, H. H. M. Rijnaarts, a van der Wal, M. Z. Bazant, and P. M. Biesheuvel, "Time-dependent ion selectivity in capacitive charging of porous electrodes," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 384, no. 1, pp. 38–44, Oct. 2012.

- [113] C. Huyskens, J. Helsen, and a. B. de Haan, "Capacitive deionization for water treatment: Screening of key performance parameters and comparison of performance for different ions," *Desalination*, vol. 328, pp. 8–16, Nov. 2013.
- [114] R. Broséus, J. Cigana, B. Barbeau, C. Daines-Martinez, and H. Suty, "Removal of total dissolved solids, nitrates and ammonium ions from drinking water using charge-barrier capacitive deionisation," *Desalination*, vol. 249, no. 1, pp. 217–223, Nov. 2009.
- [115] Z. Huang, L. Lu, Z. Cai, and Z. J. Ren, "Individual and competitive removal of heavy metals using capacitive deionization," *J. Hazard. Mater.*, vol. 302, pp. 323–331, 2016.

2nd Part

**CDI Electrodes: Small-Scale
Evaluation**

Chapter 3. Development of Electrode Materials for CDI Applications

3.1. Introduction

Electrode materials are a key component in energy storage devices such as supercapacitors or batteries. As Capacitive Deionization (CDI) is an electrochemical water treatment based on supercapacitor concepts, the selection and development of electrode materials is an important factor in the success of this technology. In the past few years, the number of studies published on electrode materials in CDI systems has increased exponentially (see Figure I. 6 in Chapter 1) [1], [2]. Very recently, there have been two review publications on these electrode materials for CDI [8][9]. In *Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review*, Jia and Zhang discuss and compare different published results on carbonaceous materials like activated carbons, graphene, carbon nanotubes and a conductive polymer (polyaniline) as well. Additionally, Liu et al. compare carbon-based composites in *A Review on Carbon-Based Composite Materials for Capacitive Deionization*. They remark that an addition of metal oxide or polymers in these composite materials affects textural properties as well as chemical behaviour (e.g. wettability and zeta potential) which could enhance their capacity for the electroadsorption of ions. All authors working on the development of these materials for electrodes highlight the fact that their performance in CDI applications depends on the combination of three main features: textural properties, electrochemical behavior and electronic conductivity. In Figure II. 1 the main properties of these materials with respect to their use in CDI systems addressed in this work are compiled.

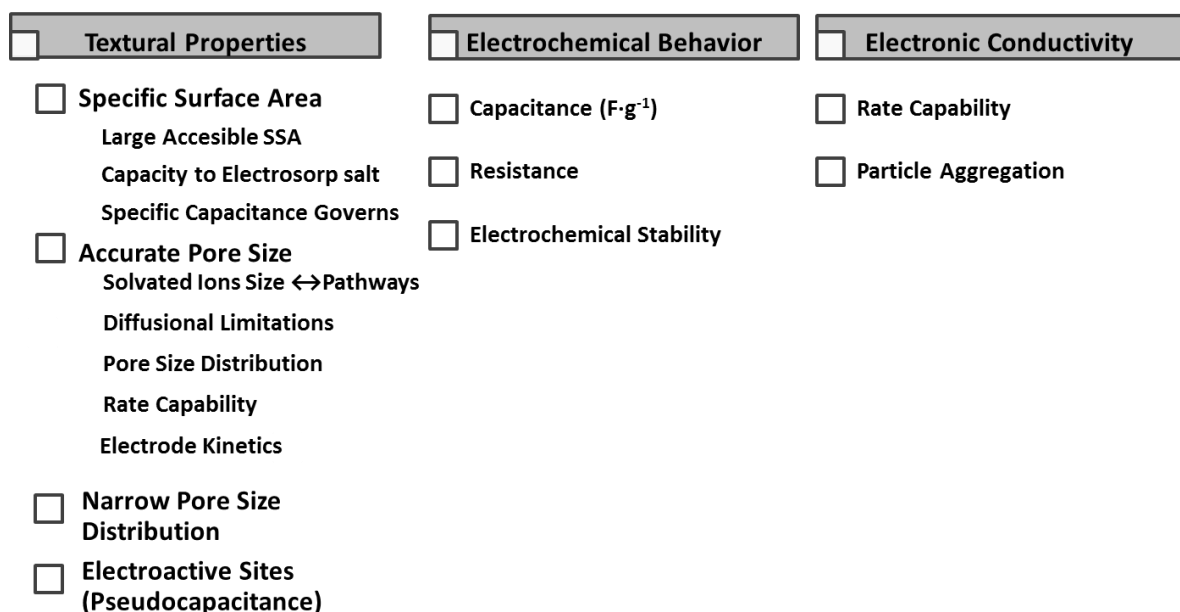


Figure II. 1. Main features of CDI electrode materials.

There are some fundamental textural properties of these materials affecting their performance: specific surface area (SSA), pore-size and pore-size distribution and density of electroactive sites. The adsorption of ions occurs on the surface of these materials which, means in theory that the higher the SSA, the greater the ion removal and the better capacity to electrosorp salts. However, it should be mentioned that this surface area has to be accessible to allow the effective adsorption of ions as well as an optimal formation of the Electrostatic Double-Layer (EDL). Connected to the last concept, a suitable pore size ratio related to the solvated radius of the ions being adsorbed is required to accomplish an adequate ion removal [2]. Otherwise, those ions which have a large hydrated radius would find difficulties to be adsorbed in the inner part of the microporous structure, especially when the process involves a large energy demand. Moreover, reducing ion-scattering, that means less collisions of ions while diffusing along pores, it is necessary to achieve an optimal kinetic performance [5]. Thus, depending on the pore-size distribution, the diffusion rates for ions could be either enhanced or retarded: ion transport in microporous materials could be excessively slow whereas the diffusion rate in mesoporous is not expected to be a limiting condition for an optimal rate of absorbance [6][7]. Accordingly, it is necessary to choose electrode materials with a high microporous contribution in order to obtain high specific surface therefore contributing to a greater capacity to adsorb ions as well as with a mesoporous structure that will be able to adsorb bigger ions also under higher current density, but at the cost of reducing the amount of ions that can be adsorbed.

Furthermore, it is interesting to examine properties directly linked to pseudocapacitance of these porous electrode materials. Some materials, normally metal oxide composites, show electroactive features that could enhance the electric field in a supercapacitor. For example, the change in oxidation states of TiO_2 may imply an additional charge storage mechanism other than EDL [3]. Nevertheless, the total current obtained in CDI systems is mostly related to electrosorption processes rather than redox mechanisms, unless these could involve reversible adsorption of ions of a specific interest. In general, redox reactions in CDI systems are considered parasitic processes thus are not desirable due to the decrease in charge efficiency, as described in Chapter 1.

Chronoamperometric experiments, cyclic voltammetry as well as electrochemical impedance spectroscopy are employed not only to examine the electrochemical performance of supercapacitors but also to study CDI [8]–[10]. Fundamental performance parameters such as specific capacitance, rate capability and equivalent series resistance (ESR) are calculated by using these basic electrochemical techniques. Although capacitance and salt removal are connected by charge efficiency, they are not strictly equivalent [1] because high capacitances do not strictly drive to high salt removal. However, materials having low capacitance in general are not good candidates for CDI electrodes.

During the EDL formation (the electrosorption process) a sufficiently good electronic conductivity is needed to balance the state of charge in the electrodes. Unfortunately, electrical conductivity of the electrodes is rarely mentioned in publications on CDI. However, higher electrical conductivity leads to a reduction in the energy lost in ohmic drops and therefore to an increase in electrons utilized in the electrosorption processes. Electronic conductivity properties are necessary to optimize charge efficiency, rate capability, low energy loss as well as contact resistance and power density.

In addition to properties included in Figure II. 1, environmental (a low CO₂ footprint) and capital as well as operational costs considerations should also be evaluated in assessing CDI electrodes. Nonetheless, not only properties detailed above are critical for selecting an appropriate electrode material for CDI but also it is essential to consider which raw material might be easy to use as well as feasible to be manufactured in a subsequent scaling-up process. To date, there are just a few pilot plant demonstrations of these CDI systems [11] and one of the principal bottle necks towards commercialization is further scaling-up these CDI devices in terms of the electrode fabrication procedure. The development of a technology to compete against other water desalination techniques at commercially viable scales is strongly correlated to advancements in cost-effective manufacturing at a large scale. It should be noted that, at this moment, carbon is the most widely employed material utilized for constructing electrodes in CDI systems [2][3][19][13][14].

To summarize, materials studied in this work as candidates for CDI electrodes are presented in Table II. 1. They are divided by the different manufacturing ways employed in this study : powder carbonaceous materials and RuO₂ composite need a carbon film or paste fabrication procedure to produce the electrodes; some Carbonaceous materials employed in Electrochemical Devices only require being slit with an adequate shape; finally, CNTf-metal oxide composites that require a novel synthesis procedure. As complementary information, Table II. 1 also includes properties linked to materials tested in this study that may be also relevant for their potential use as electrodes.

Table II. 1. Materials tested in this work for CDI applications.

	Material (Supplier)	Relevant Properties
Carbonaceous Powder Materials	Picactif BP10 (Usine PICA)	- Large specific surface Combining meso and microporosity
	YP80F (Kuraray)	- Large specific surface microporosity
	Z-Carbon (A Power Cap Technologies)	- Micro and mesoporosity - Bigger average PSD
	CDC-2 (Skeleton Technologies)	- Mesoporosity - Narrow PSD
	Picactif_RuO ₂	- Large specific surface Pseudocapacitance
Carbonaceous Materials employed in Electrochemical Devices	Graphite Felt	- High electrical conductivity - Low chemical reactivity
	Graphitic Carbon	- Low operating voltage - High capacity and internal stability
	Fuel Cell Carbon	- High electrical conductivity - Low chemical reactivity
	Carbon Cloth	- High electrical conductivity - Flexibility
	Gr47 (Hollingsworth. & Vose.)	- Low cost - Easy scaling-up - Corrosion resistance - High electrical conductivity
	Gr46 (Hollingsworth. & Vose.)	
CNTf – Metal Oxide Composite	CNTf-SiO ₂ (IMDEA Materials Institute)	- High electrical conductivity - Flexibility - No pseudocapacitance - Negative zeta potential
	CNTf-γAl ₂ O ₃ (IMDEA Materials Institute)	- High electrical conductivity - Flexibility - No pseudocapacitance - Positive zeta potential

In supercapacitor devices, activated carbon is the most extensively used material to manufacture electrodes due to two main characteristics: its high specific surface area and the many different ways to tailor pore size distribution. Activated carbons also show high rate capability, decent stability and low cost [4][3][24][27]–[30]. As stated at the beginning of the introduction section, for CDI applications, one desires a trade-off between the percentage of meso versus microporosity which is required to attain an appropriate combination of ion removal capacities and rates. For these reasons, carbon powder materials such as Picatif BP10, Z-Carbon and CDC-2 are proposed as good examples of carbons for use as active electrode materials in CDI. Picatif BP10 carbon and Z-Carbon display both micro and mesoporous properties. The CDC-2 material seems to have a less of a micropore contribution but still a relatively high surface area.

Besides carbonaceous powder materials, there are a number of studies that developed composites based on the combination of carbon materials and metal oxides. Furthermore, in order to enhance electrochemical and tune textural properties (specific surface area and pore size distribution), metal oxides are usually added to pristine carbon structural electrodes in an effort to promote a synergetic effect between the conducting carbon and the highly active wettable oxide [14]. In order to enhance the electrosorption capacity of carbon electrodes, metal oxide particles have been added to different carbon matrixes [3]. Changes in the physical chemical properties such as intrinsic pore structure, surface functional groups or zeta potential are some of the consequences of metal oxide incorporation. This combination not only improves specific capacitance but also the hydrophilicity, as activated carbons are more hydrophobic than these composite materials. Facile accessibility of water and hydrated ions from the bulk solution to the surface of the electrode is the reason why hydrophilicity is desirable in CDI electrodes. Compared to the majority of the metal oxides, RuO_2 shows high electrical conductivity and moderate charge transfer resistance. Moreover, this oxide exhibits high specific capacitance (1200 F g^{-1}) that has been attributed to surface faradaic phenomena involved in charge-discharge processes [14]. However, this oxide shows a moderate rate capability that might be linked to its EDL formation mechanism. The RuO_2 -based electrodes tested in this work contain 10 wt. % of this metal oxide, 80 wt. % of activated carbon and 10 wt. % of a binder. Using this proportion, one would expect a synergetic effect between the carbon and the oxide.

Carbon nanotubes (CNTs) and carbon nanofibers (CNFs) have been reported previously as supercapacitors and CDI electrodes due to their remarkable mechanical, electrical, chemical and thermal properties. The main advantage in comparison to activated carbons is the possibility to manufacture electrodes in which pores are connected forming an one-dimensional network [14]. This enables the creation of a continuous charge distribution in the electrode surface that allows better performance in terms of reduced equivalent series resistance and better diffusion of ions leading to higher power density [19][20]–[22][36]. Furthermore, Liu et al. reviewed studies on CNT composites evaluated as CDI electrodes: a CNT-activated carbon composite, a CNT-mesoporous carbon and a

CNT-CNF composite [3]. Actually, by constructing long CNTs as fibers their tensile properties as well as their electrical conductivity and specific surface area are greatly enhanced [13]. The use of CNTs as electrodes in electrochemical devices depends, in general, on their textural properties, capacitance and electronic structure and on the orientation and size of the network as well. Textural characteristics such as porosity are directly linked to inter and intraparticle properties. Pores represent areas with imperfect packing that are exposed to foreign molecules. Most stress and charge transfer domains are located in contact points which are regions of well-stacked CNTs in bundles or other fiber subunits.

In low specific surface area substrates, the addition of metal oxide leads to an important increase in specific surface area and in a variation in pore-size distribution [24]–[26]. Complementarily, the carbon fiber network affords charge transport channels that lead to higher electrical conductivity thus, better rate capability. Moreover, by incorporating metal oxides into the structure of CNTf, one might have a positive impact by increasing the hydrophilic nature of the CNTf-metal oxide composite. Furthermore, the behavior of the metal oxide surface when in an aqueous media depends on the nature of the oxide as well as on the pH of the aqueous electrolyte. Charges could be developed on the metal oxide surface by the protonation and de-protonation of the amphoteric surface sites resulting in a close association of counter-ions to the surface of the oxide. In this study, we are focusing on SiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ metal oxides that do not undergo traditional oxidation/reduction reactions but have an inherent surface potential that can create a unique electrical double-layer in the pH range of water (pH = 6–8). Information about this surface potential can be obtained by measuring the electrophoretic mobility or zeta potential of these metal oxides particles when placed in an electric field. The two different oxide materials employed in our system, SiO_2 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ have different natural charge (highly positive and highly negative) at the typical pH values of natural waters.

Zeta potential values as a function of pH measured for these oxides coated on a conductive carbon support in two different electrolytes are shown in Figure II. 2. As illustrated in this figure, for pH values between 6 and 8, the coatings on the carbon support are highly negative for the SiO_2 material and positive for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. This factor should favor the electro-adsorption of cations or other positively charged species on the SiO_2 electrode, and the attraction of anions or other negatively charged species on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ electrode.

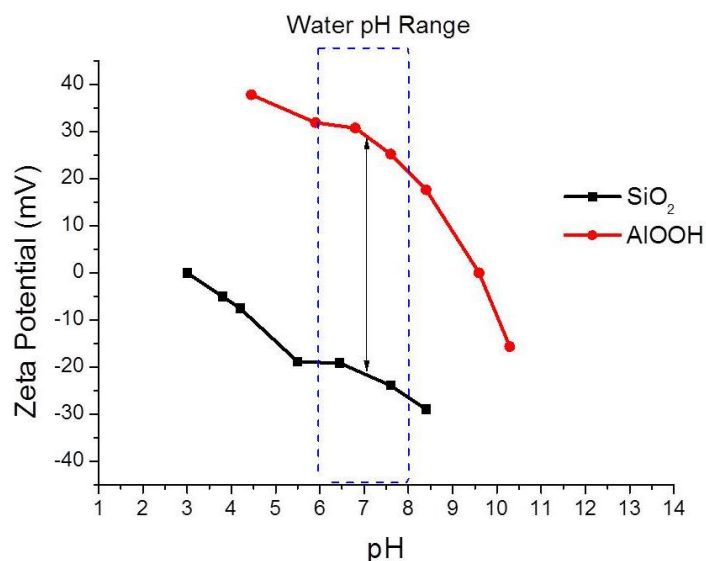


Figure II. 2. Zeta potential (mV) of SiO₂ and AlOOH (precursor of γ -Al₂O₃) vs. pH.

The final objective of using these different metal oxides is in the assembly of an asymmetric CDI system [27] in which a negative potential should be applied to CNTf-SiO₂ electrode and a positive to that of the CNTf- γ -Al₂O₃ electrode. Under this configuration, not only the electrosorption of counter-ions is favored during charging but also the consecutive regeneration could be quicker and more effective due to a reduced adsorption of co-ions. Therefore, charge efficiency of the system is expected to be enhanced.

To the best of our knowledge, this study represents the first with respect to the application of CNTf as possible CDI electrodes as well as its modification by the addition of two different metal oxide nanoparticles. Importantly, here an alternative method of incorporating metal oxide particles into a carbonaceous substrate is presented. Most alternative procedures for adding metal oxides into a carbonaceous substrate involve hydrothermal synthesis, solvothermal methods, in situ sol-gel reactions and crystallization, electrochemical deposition, or the addition of chemical precursors during the carbonaceous synthesis [24], [25]. To the best of our knowledge, there is just one report in which a TiO₂ sol-gel precursor is sprayed on an activated carbon electrode [28].

Due to the fact that CDI is an electrochemical-based technology, commercial electrode materials employed in electrochemical energy storage devices such as fuel cells or batteries, were also tested in this research.

Good thermal and electrical conductivity and low chemical reactivity of graphite felts make them ideal for the demanding design criteria of battery developers. Graphite felt electrodes are used as electrodes in a variety of battery designs including vanadium or iron redox flow batteries.

Furthermore, these materials are employed as electrodes in fuel cells and in flexible sensors. However, there is an important drawback when considering graphite felts as electrodes: electrochemical performance is affected by the conductivity of the material which depends on the physical compression of these electrodes in the experimental set-up [29].

Carbon fiber materials from Hollingsworth & Vose, products Gr8000046 and Gr8000047, here referred as Gr46 and Gr47 respectively, were also tested. These materials are nonwoven veils that are often used to inhibit corrosion for highly corrosive environments, and also to reduce static electricity due to their superior electrical conductivity. In desalination technologies, chloride corrosion is critical in equipment design. As CDI can potentially be applied to seawater treatment, electrode materials resistant to corrosion without losing electrical conductivity are essential. For this reason, Gr46 and Gr47 were selected to be tested in this study.

One of the routes for manufacturing flexible electrochemical devices such as supercapacitors is to blend activated materials, normally nanoparticles of metal oxides, onto soft carbonaceous substrates. These flexible substrates should have high electrical conductivity to act as current collectors. Two of the most used substrates are carbon fiber paper, carbon nanotube fibers or carbon cloth. In this study, some carbon cloth structures were selected to appraise their behavior as electrodes in CDI.

A majority of lithium-ion batteries use graphitic carbon as the negative-electrode material. The main advantages of this carbonaceous material that make it be widely used are its low operating potential, high capacity, reversibility, and noteworthy structural and interfacial stability [42]. Taking these properties into account, a graphitic carbon was also chosen to be evaluated as a CDI electrode.

In this chapter, we present a study on different carbonaceous materials tested in static conditions in Swagelok[®] cells in order to provide a simple methodology, using small amounts of active materials, for selecting the optimal material to be employed in further scale-up steps. Summing up, the electrode materials tested can be divided into:

- Powder carbonaceous raw materials: activated carbons with different textural properties.
- Activated Carbon-Metal Oxide based electrodes: RuO₂ tested as a composite combined with Picatif BP10 Carbon.
- CNTf-Metal Oxide Composites manufactured in IMDEA Materials.
- Commercial carbonaceous materials employed in electrochemical energy devices.

3.2. Methodology

In this section, we present the methodology, procedures, equations, techniques and instruments used in preparing and evaluating different materials as candidates for CDI electrodes. It is divided in three main parts: electrode manufacturing procedures, physicochemical characterization and electrochemical characterization.

3.2.1. Electrode Manufacturing Procedures

The following paragraphs are divided by the fabrication procedure used to prepare CDI electrodes. In Figure II. 3, a scheme of the different electrodes elaborated in this study is shown.

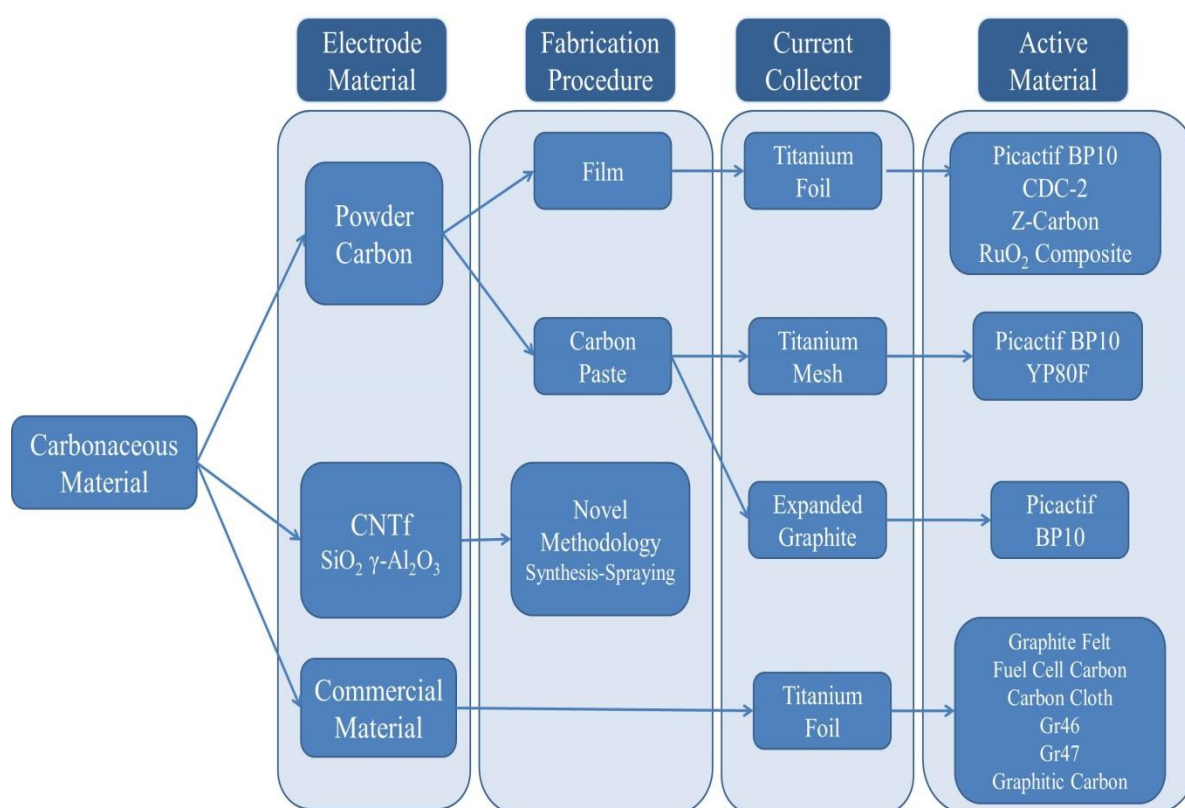


Figure II. 3. Scheme of the electrodes tested.

Carbonaceous materials prepared with carbon powder are manufactured as an ink and applied onto different current collectors by using a doctor blade procedure as well as a carbon paste procedure employed. Carbon nanotubes fibers (CNTf) which include metal oxide contents synthesized at IMDEA Materials under a novel methodology were also tested. Finally, commercial materials used in electrochemical devices do not imply any fabrication procedure, other than slitting them in the appropriate shapes.

Carbonaceous Powder Materials. -Carbon Film Electrodes

Carbonaceous powder materials from Table II. 1 were used as the active material for the electrodes. Acetylene black (Sigma Aldrich) was used as the conductive agent and Polyvinylidene difluoride, PVDF, (Sigma Aldrich) was employed as a binder for electrode preparation. Following a standard procedure developed at IMDEA Energy, a viscous ink was prepared by vigorous mixing in a ball mill reactor (Planetary BallMill PM 100) the carbonaceous material (80 wt. % activated carbon), acetylene black (10 wt. %) and PVDF (10 wt. %) in N-Methyl-Pyrrolidone (Acros Organics). The RuO₂ based electrodes contain 10 wt. % of this metal oxide, 80 wt. % of activated carbon and 10 wt. % of binder. The ink was deposited on a titanium sheet current collector which was previously pretreated by 2.2 wt. % KOH, using an automatic film applicator (Coatmaster 510 Erichsen). Subsequently, the electrode was placed for two minutes into a vacuum oven with a temperature gradient was applied from room temperature to 140 °C and maintained for four hours. Once electrodes were prepared, circular small electrodes (1 cm²) were punched out using a precision disk cutter (MTI Corporation Model MSK-T-06). The mass loading of the dried electrodes was $1.5 \pm 0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. The carbon ink fabrication procedure is represented in Figure II. 4.

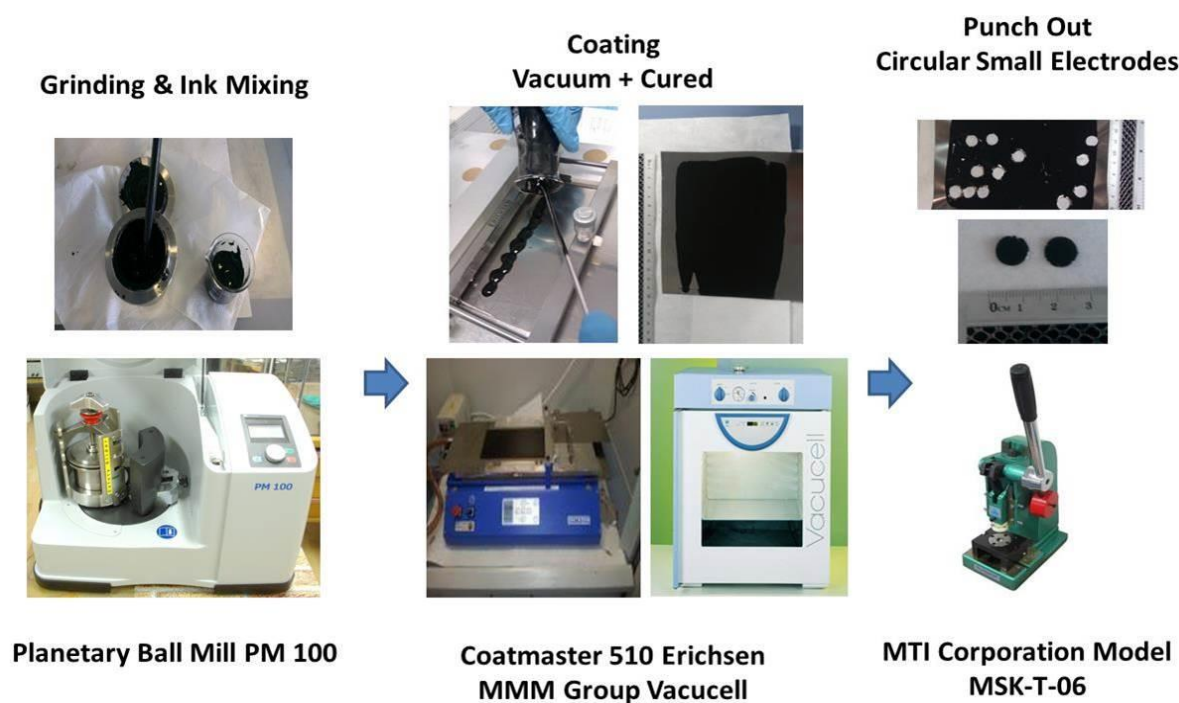


Figure II. 4. Carbon ink fabrication procedure scheme.

Carbonaceous Powder Materials. –Carbon Paste Electrodes

In order to increase the mass loading of the activated carbon based electrodes as well as to test different ways of accommodating active material in the electrodes, a carbon paste procedure was also tested (see Figure II. 5). This procedure mixes activated carbon powder, carbon black and binder obtaining a final composition of 80:10:10 respectively. This standard procedure uses Polytetrafluoroethylene (PTFE 60 % wt. dispersion in water, Sigma Aldrich) as a binder and 2-Propanol as a solvent. Each activated carbon, carbon black and the binder are thoroughly stirred until obtaining a homogeneous paste.

This paste was deposited onto a titanium mesh by rolling and pressing using a rolling machine (MTI Corporation Model MSK-2150). The last step consists on applying temperature gradient from room temperature to 140 °C and maintained for four hours. Once electrodes were prepared, it is necessary to punch out the circular small electrodes (1 cm²) using the precision disk cutter.

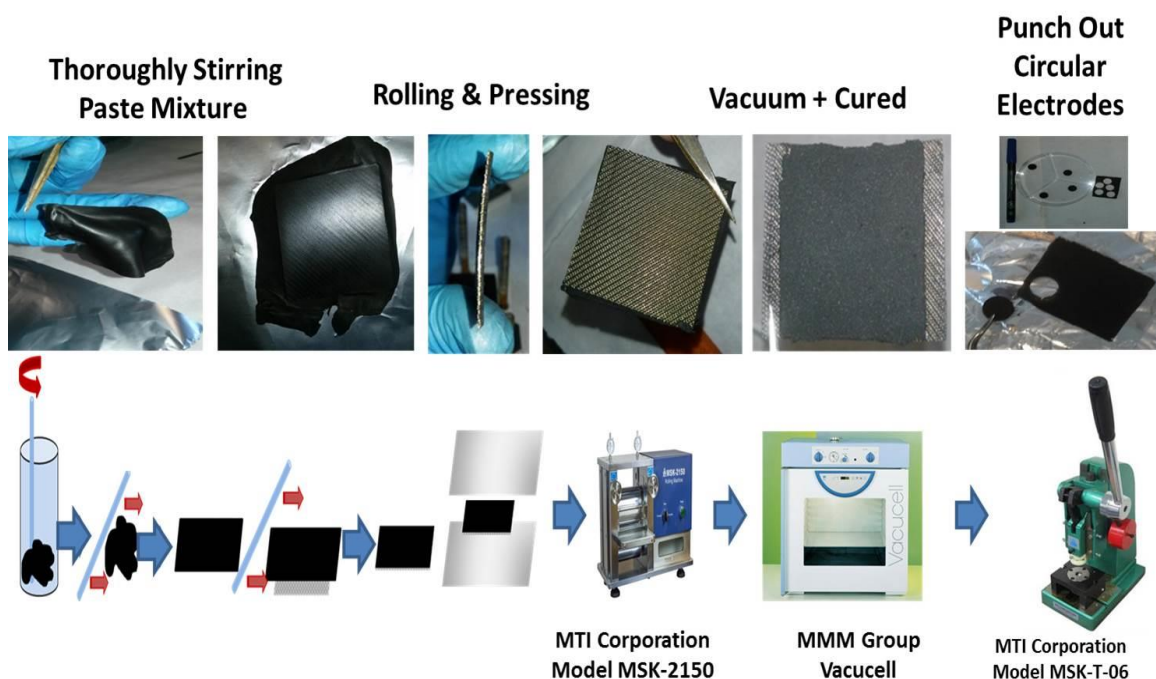


Figure II. 5. Carbon paste procedure scheme.

The mass loading of the dried electrodes was $22 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ which is, approximately, 10 times higher than the average mass loading of the electrodes manufactured by ink deposition.

CNTf-Metal Oxide Composite. -Synthesis

In this study, CNTf synthesized, in collaboration with Dr. Juan José Vilatela research group from IMDEA Materials, are evaluated. They were manufactured by direct spinning from the gas-phase

during CNT synthesis by floating catalyst chemical vapor deposition [43]. The iron catalyst used was ferrocene (Acros Organics, purity = 98 %) that was purified, prior to reaction, by a sublimation/recrystallization and thiophene (Acros Organics, purity ≥ 99 %) was employed as catalyst promoter [32]. The source of carbon was 2-butanol (Sigma Aldrich, purity > 99 %) and 2-Propanol was also sprayed to densify the CNTf. During the reaction process, a hydrogen atmosphere of 1,250 °C was established. The feed unto filter-paper or aluminum foil. These substrates were removed to evaluate the CNTf performance without using a current collector.

The methodology proposed here to produce CNTf-metal oxide composite is based on a spraying technique (see Figure II. 6). Metal oxide sol-gel (SiO_2 and $\gamma\text{-AlOOH}$) solutions were sprayed at the same time in which CNTf are being produced by direct spinning from the gas-phase during CNT synthesis by chemical vapor deposition. The final step to manufacture the CNTf-metal oxide composite consists of firing the samples at 350 °C for 2.5 h (heating rate 5 °C min^{-1}).

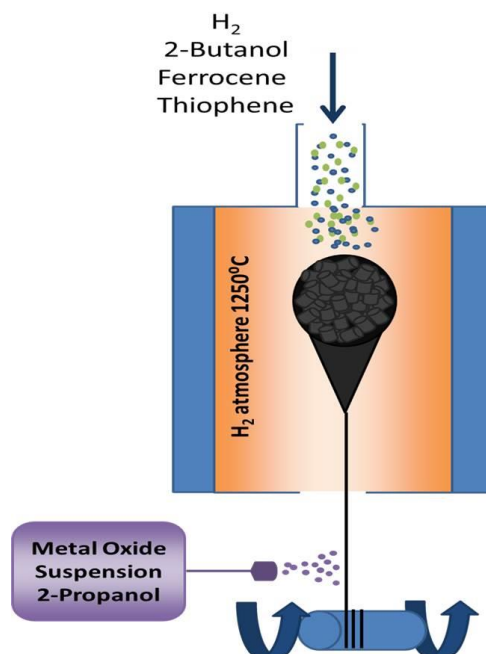


Figure II. 6. Direct spinning from the gas-phase during CNT synthesis by CVD. Source: modified from [13].

Nanoparticles of acidic SiO_2 suspensions were synthesized from Tetraethylorthosilicate (TEOS 98 % Sigma Aldrich) following a methodology proposed by Chu et al. [33]. The acidic SiO_2 sol had a concentration of 35 g L^{-1} and a final pH of 3. This sol is not very stable. It will become a gel after three days. To obtain $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles, $\gamma\text{-AlOOH}$ sols were prepared by methods described in references [34] and [35]. Aluminum tri-sec butoxide (Acros Organics) and 2-butanol were mixed (1.066:1 volumetric ratio); the resulting slurry was then immediately added to 18 Ultra-purewater (1:4.144 volumetric ratio) mixed and heated at 85 °C for 2 h. Next, 1.6 M nitric acid was added to the

solution (0.0177:1 volumetric ratio) heated and stirred for 3 h. Boiling stones were then added and the mixture was allowed to heat/mix at 100 °C for an additional 4 h, after which time the stirring was stopped and the mixture refluxed overnight. The final suspension was filtered through a 0.45 µm filter. The concentration of γ -AlOOH in the sol was approximately 18 g L⁻¹.

Commercial Materials. -Directly Used

The main objective of our work has been to employ electrode materials widely used in electrochemical devices to make the electrode fabrication procedure not only cheaper but easier to be scaled-up. Thus, commercial materials were just given a circular shape of 1 cm² whether cutting or by punching out using a precision disk cutter.

3.2.2. Physicochemical Characterization

The physicochemical characterization of the materials was based on the following techniques.

Nitrogen Adsorption Isotherms

Because ion adsorption takes place at the electrode's surface, SSA is one of the most critical textural parameters that can help to select a suitable electrode for CDI applications. Gas adsorption among other methods is routinely used in CDI to characterize porous materials as suitable electrodes.

Nitrogen (N₂) adsorption isotherms at 77 K were applied to evaluate specific surface area values and the specific volume of micro and mesopores as well as medium micro and mesopore size.

For the upper group of materials shown previously in Figure II. 3, certain textural characterizations were performed in a previous study [36] and is thus not included in this discussion. N₂ adsorption was measured with Quantachrome Instrument (AutosorbiQ, version 3.01.13044) to activated carbons. Prior to measuring isotherms, samples were degassed at 150 °C under vacuum for 20 h. The specific surface areas were calculated by using the B.E.T. equation and AsiQwin software.

The incorporation of metal oxide nanoparticles should have an impact on SSA of pristine electrodes. In comparison to other metal oxide coatings shown in literature, this synthesis methodology to incorporate metal oxide particles permits one to maintain the pristine fibers structure by controlling the metal oxide percentage added. Furthermore, metal oxide sols could be spread more homogeneously by spraying. Thus, taking into account a previous study, [32], N₂ adsorption isotherms of CNTf samples were performed by using Quantachrome Instrument (Quadrachrome SI, version 5.03). In addition, the synthesis procedure with either γ -Al₂O₃ or SiO₂ appears to significantly change the pore size distributions (PSD). Accordingly, PSD of different composites were also obtained. PSD values were acquired using the density functional theory (DFT) and Quadrachrome ASiQwin™

software. Pristine CNTf and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ based composites seemed to be best fit by cylindrical pore quenched solid density functional theory (QSDFT model), while SiO_2 based composites supported a better fit for slit pore non-local density functional theory (NLDFT model).

The specific surface areas of the carbonaceous commercial materials were determined in collaboration with the INCAR-CSIC institute research group lead by Dr. Teresa Centeno.

Scanning Electron Microscopy

Scanning electron microscopy (SEM) is a characterization technique that produces images by scanning the sample (placed in a vacuum chamber) with a high-energy beam of electrons. The primary electron beam interacts with the sample and generates different electrons-solid sample interactions as can be seen in Figure II. 7.

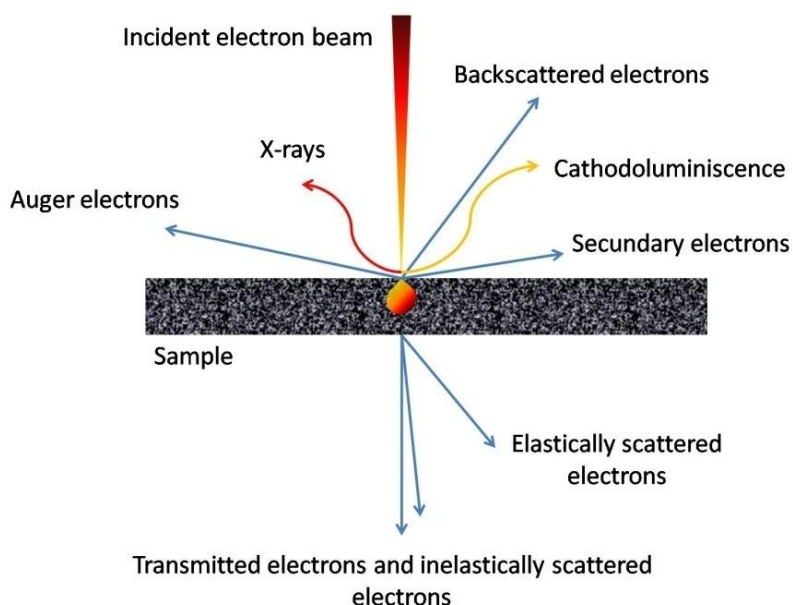


Figure II. 7. Electrons-solid sample interactions.

Collecting different signals of those electrons interactions by one or more detectors, images of the sample can be formed and displayed on the computer screen. For example, electrons of the incident beam can be back-scattered and produces images with a high degree of atomic number contrast that allow determining the presence of elements of high atomic number. The higher the atomic number (larger atoms) the more probable that is likely to occur. Thus, the greater number of back-scattered electrons (BSE) is illustrated by brighter areas in the image as well as a larger atomic number. Dark areas correspond to lower atomic number. Therefore, a BSE detector allows one to analyze electrons from atoms below the surface of the sample, thus quantifying and qualifying sample composition. Finally, ionized atoms of the sample can relax by X-ray emission which is characteristic of the elements in the top few microns of the sample and are measured by energy dispersive X-ray

spectroscopy (EDX). Therefore, SEM images could allow one to characterize the topography, morphology as well as composition of the sample analyzed.

In this study, SEM images of the Picatif BP10, CDC-2, Z-Carbon, Picatif BP10-RuO₂ and carbonaceous commercial materials electrodes were taken by using Table Top Microscope (Hitachi TM-1000) at 15 kV accelerating voltage under vacuum. Fiber diameter was calculated by SEM images analysis with ImageJ[®] software. Moreover, EDX detector was coupled with the SEM equipment to determine elements in the top of certain samples: Carbon Cloth and Fuel Cell Carbon. CNTf and CNTf-metal oxide composite SEM images were obtained with a FIB-FEGSEM Helios NanoLab 600i (FEI) at 15 kV. Furthermore, a BSE detector was used to measure elastically scattered electrons. In this study, SEM images based on BSE were also included to evaluate the existence and characteristics of metal oxide phases in these CNTf samples.

Thermogravimetric Analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) is a technique that gives information about changes in material properties as function of temperature. TGA consists of a sample pan, which is supported by a precision balance, placed inside of a furnace where experimental thermal conditions are established under a controlled atmosphere. The mass of the sample is monitored during the experiment. Accordingly, TGA measures changes in weight in relation to variations in temperature, giving information on thermal stability, kinetic parameters for chemical reactions in the sample or changes in sample composition. Mass changes could be caused mainly by gas adsorption or desorption, phase transitions, decomposition or chemical reactions.

In this chapter, TGA is used to perform the characterization of thermal stability, material purity of electrode materials as well as to quantity of metal oxide content that had been deposited on the CNTf. Therefore, samples were previously dried to reduce humidity content and sample size was set in 10-15 mg. TGA of the electrodes samples were performed at IMDEA Energy with DSC-TGA equipment (T.A. Instrument, model SDT Q600) by heating the samples from 30 to 1,000 °C (heating rate 5 °C min⁻¹) under air flow rate of 50 ml min⁻¹.

3.2.3. Electrochemical Characterization

Four-Probe Electrical Conductivity

The electrical conductivity of the materials was determined by four-point collinear probes (SRM probe, HS code: 90241000 from Bridge Technology). This method can be applied to many different samples geometry and characteristics. In this work, it is used to determine the electrical conductivity of not only electrodes based on activated carbons but also to carbonaceous commercial materials.

The electrical conductivity is defined by the following equation:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{II.1})$$

Where, σ is electrical conductivity ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$), ρ is electrical resistivity.

The four-point collinear probes methodology is based on using potentio-amperometric techniques by applying current. The scheme of this technique is plotted in Figure II. 8.

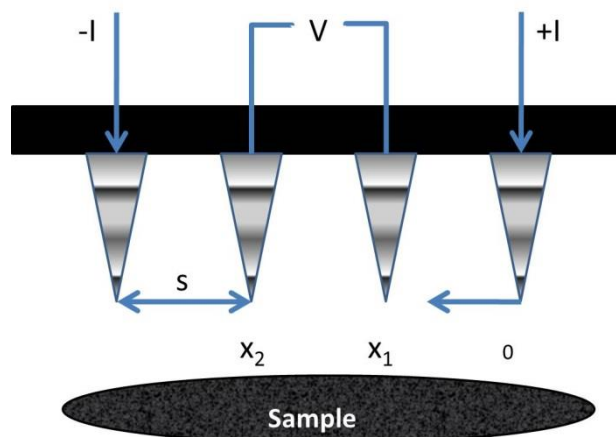


Figure II. 8. Four-Probe scheme.

Determining the ohmic drop, ΔV , between the two inner points which are separated by Δx , the applied current, I , and the area of the sample, A , the resistivity is calculated as:

$$\rho = \frac{\Delta V / \Delta x}{I / A} \quad (\text{II.2})$$

Thus, by expressing previous equation in terms of resistance, R , and taking into account that the sample thickness, t , is much smaller than the points space, s , of the 4-points probe, thus current density applied forms current rings, volumetric resistivity can be calculated as follow:

$$\Delta R = \rho \cdot \frac{dx}{A}; R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi \cdot t \cdot x} = \int_{x_1=s_1}^{x_2=s_2} \rho \frac{dx}{2\pi \cdot x \cdot t} = \frac{\rho \cdot \ln 2}{2\pi t} = \frac{V}{2I} \quad (II.3)$$

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} C1 \left(\frac{V}{I} \right) t \quad (II.4)$$

Where, C1 is a corrected factor related to the ratio between t and points separation, s (in general, if $t < 40\%$ of s , then $C1=1$) V is voltage and I is current.

The electrical conductivity of the samples can be obtained by applying:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi \cdot t \cdot R} \quad (II.5)$$

Accordingly, in this thesis, resistance of the samples was obtained by plotting voltage response to current density application, and calculating the slope of this representation. The current density applied was in the range of 2 and 24 mA at room temperature and was establishing 8 different points in the sample to calculate an average resistance. The sample size was 0.785 cm^2 corresponding to a circular-shape Swagelok® cell electrode.

Three Electrode Cells

The electrochemical tests were performed in stainless steel T-Type Swagelok® cells (see Figure II. 9)

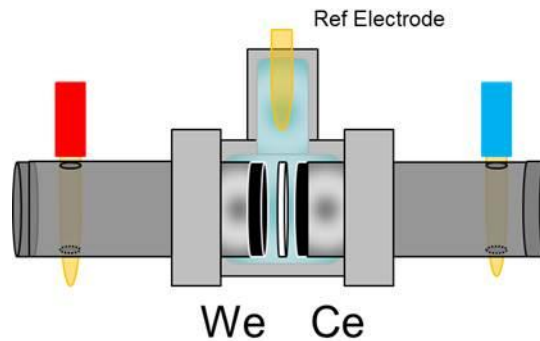


Figure II. 9. Swagelok® cell three-electrode connection: T-Type.

K_2SO_4 is used instead of $NaCl$ electrolytes due to it being less corrosive to metallic materials. Although neutral chloride solutions display a slightly higher current response than that of sulphate, the SO_4^{2-} ion is electrochemically inert. Moreover, K^+ and Na^+ ions have similar hydrated radii 0.385 nm and 0.331 nm, respectively [48]. Therefore, stainless steel cells can be used to test a wide branch of

materials for CDI electrodes without using NaCl. In the T-Type configuration, the reference electrode employed was Ag/AgCl 3.5 M KCl and expanded graphite was employed as a counter electrode.

Cyclic Voltammetry

Cyclic voltammetry (CV) is one of the most commonly applied electrochemical methods of characterizing materials due to the wide variety of information that can be obtained. Not only the capacitance of our electrodes could be calculated but can also obtain information about redox reactions (mechanisms, intermediate products, etc.) or the stability of our electrolytes. CV is based on applying a linear voltage sweep over time by fixing an initial and final potential and adjusting the scan rate. At the same time, the current density response is being registered. Therefore, parameters that can be fixed are: both potential limits and the scan rate (V s^{-1}). The variation of the current density due to voltage evolution vs. the voltage applied is plotted and referred to as a voltammogram.

From voltammograms, two types of results can be obtained. Firstly, by evaluating their shape, the behavior and mechanism of charge storage can be suggested. Figure II. 10 illustrates the typical voltammogram shapes, and their suggested electrochemical meaning that may be obtained under different electrochemical mechanisms.

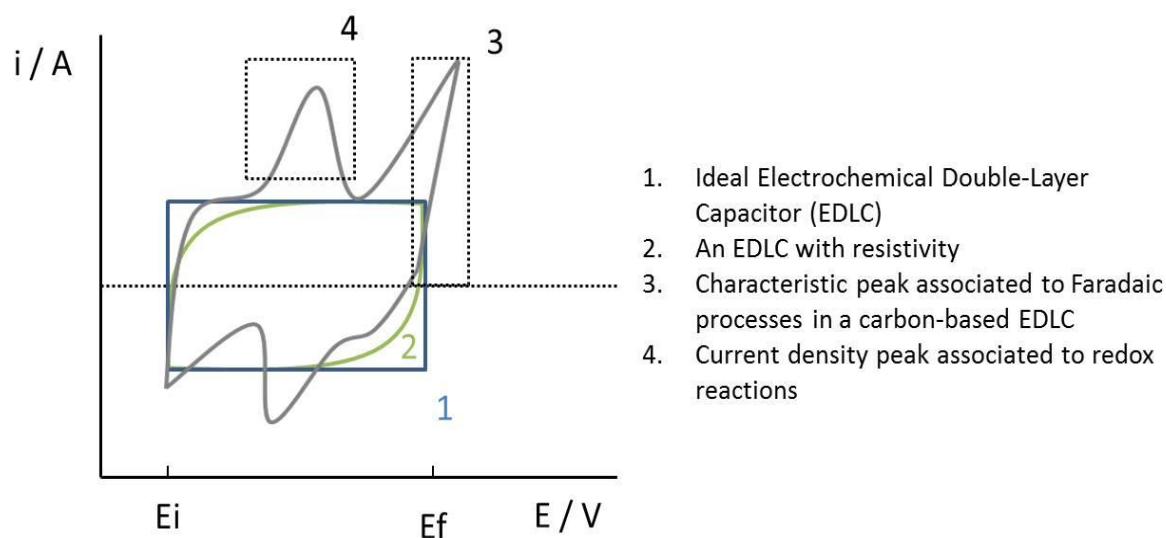


Figure II. 10. Typical voltammograms shapes of supercapacitors.

The bluish square represents an ideal Electrochemical Double-Layer Capacitor (EDLC). As there is no material without intrinsic resistance, this shape is just a reference with which to compare to the real ones obtained. For example, the green shape could be a voltammogram associated to a real EDLC representing the electrode's material and electrolyte resistivity. Furthermore, some materials

and electrolytes could also show Faradaic and redox processes and lead to humps and peaks in the current density response (see Figure II. 10, numbers 3 and 4).

Secondly, electrochemical parameters such as energy storage, coulombic efficiency or capacitance can be calculated from cyclic voltammetry results. In capacitive deionization, it is essential to evaluate the amount of ions adsorbed. Therefore, one of the most crucial electrochemical criterions is to determine the capacitance of the electrodes. Capacitance is directly related to the charge storage in the electrodes. Thus, by knowing the farads stored during the charging process it is possible to establish a direct correlation to the amount of ions adsorbed. From the area of the voltammogram, capacitance (C) is calculated following equation II.6:

$$C(F) = \frac{\int_{E_c}^{E_a} i(A) \cdot dV(V)}{\nu(V/s) \cdot \Delta V(V)} \quad (II.6)$$

Where I (A) is the current, ν ($V s^{-1}$) is the scan rate and ΔV (V) is the potential window used in the cyclic voltammetry scan. To calculate the specific capacitance, C is divided by the electrode mass, in grams, or by the geometrical area employed in the Swagelok[®] cell.

In this study, CV tests were performed to study electrochemical performance of the individual active material. The experimental parameters and cell assembling requirements to perform the electrochemical techniques were as follows. Cyclic voltammetry experiments were performed for each unit cell in K_2SO_4 0.5 M solution by applying a window voltage from -0.2 to 0.8 V under a scan rate range from 5 to 200 $mV s^{-1}$.

All mentioned above, materials were electrochemically characterized by cyclic voltammetry. Voltammograms at 20 $mV s^{-1}$, chosen as an intermediate scan rate value, as well as specific capacitance vs. scan rate trends was plotted systematically for all of the electrode materials.

3.3. Results & Discussion

In an attempt to correlate the electrochemical performances to textural properties of promising electrode active materials for capacitive deionization, electrochemical characterization in the Swagelok[®] cell is complemented by techniques used to characterize the textural properties of these materials thereby shedding more light unto the results obtained.

The following paragraphs are divided by (see also Figure II. 3 in 3.2.Methodology):

- Powder Carbonaceous materials prepared with carbon ink using a doctor blade.
- Activated Carbon materials prepared as carbon paste procedure and as well by the different current collectors employed.
- Carbon nanotubes fibers (CNTf) which include metal oxide contents synthesized at IMDEA Materials.
- Carbonaceous Commercial materials used in electrochemical devices.

3.3.1. Carbonaceous Powder Materials. Carbon Film Electrodes.

Electrochemical results of the three carbonaceous materials and an activated carbon composite with RuO₂ are shown in this section. These materials were made using an ink preparation and then coated on a titanium foil which acted as the current collector (for further details see 3.2. Methodology).The average mass loading of these materials was 2 mg·cm⁻² and a thickness between 50-70 μm was achieved.

Cyclic voltammograms showing the specific current density evolution vs. potential variation can be seen in Figure II. 11-Left. Specific capacitance values were calculated by equation II. 6 and plotted on the right side of Figure II. 11 as a function of the scan rate.

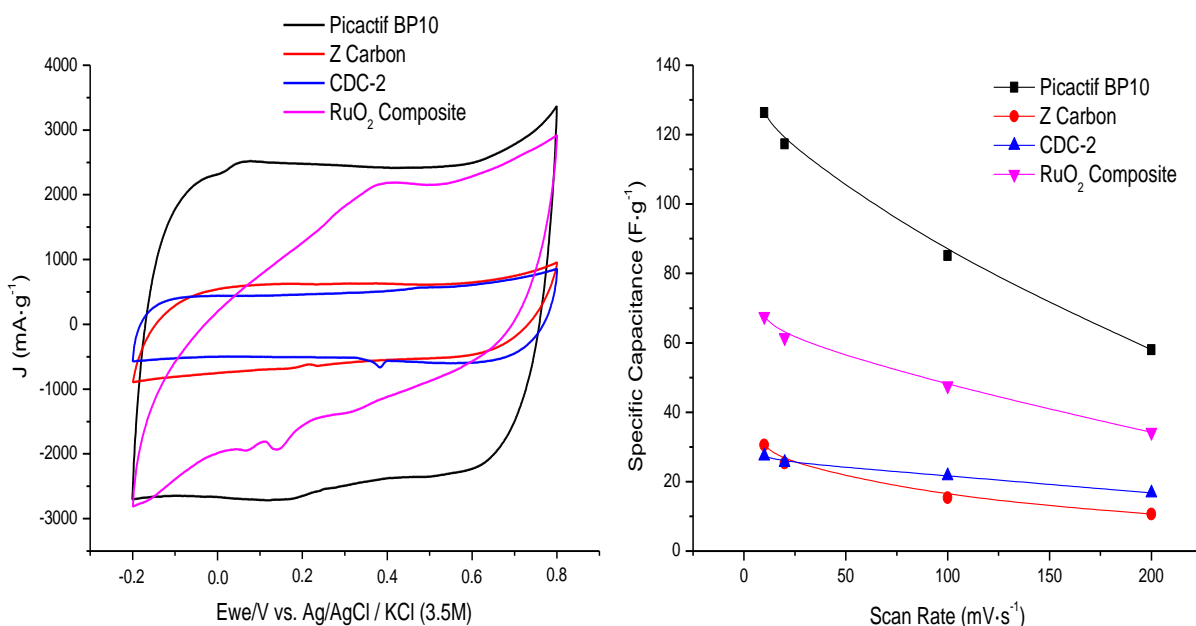


Figure II. 11. Cyclic voltammetry of a three electrode cell in 0.5 M K₂SO₄ electrolyte at scan rate of 20 mV s⁻¹ (Left) and specific capacitance (F·g⁻¹) vs. scan rate (Right) of carbon film electrodes.

In Figure II. 11-Left, voltammograms obtained are symmetrical with respect to the x-axis which describes the characteristics of similar electro-sorption capacity for cations and anions. Furthermore, they present a somewhat rectangular shape that implies an electrical double-layer capacitor behavior. However, in the case of the activated carbon-RuO₂ composite, bumps appear which can likely be due to faradaic contributions of a redox reaction that can cause charge accumulation. This effect is widely known as pseudocapacitance and is typically present in nanoparticle metal oxide composites leading to an increase in capacitance. Nevertheless, in CDI technology, faradaic effects are not desirable if they are not related to ion adsorption. Pseudocapacitance in CDI may result in lower round-trip energy efficiency due to the fact that part of the energy supplied is consumed in faradaic reactions instead of the electro-adsorption of ions. This fact is directly linked to charge efficiency as the total current density in CDI systems is the sum of the current spent in electro-sorption processes, in counter-ion desorption and in Faradaic reactions.

It is visually obvious from Figure II.11 that the electrochemical capacitance of Picatif BP10 carbon is higher than that of the other materials. Using equation II.6 to calculate the capacitance at 20 mV s⁻¹, we find the specific capacitance of the Picatif BP10 carbon to be 117 F·g⁻¹. The capacitance for each of the coated electrodes at 20 mV s⁻¹ was determined to be 61.5 F g⁻¹, 25.5 F g⁻¹ and 25.4 F g⁻¹ for the activated carbon-RuO₂ composite, the activated carbon CDC-2, and the activated Z-Carbon electrodes respectively.

Figure II 11-Right shows values of capacitance calculated from voltammograms at different scan rates. The highest specific capacitance is obtained for Picatif BP10 carbon. This could be explained because of differences in textural properties between these activated carbons. Recall that this carbon incorporates both microporosity and mesoporosity contributing to better ion electrosorption [7].

In Table II. 2, textural properties are included. As stated above, to quantify the micro and mesopores proportion of the activated carbon used in this study, a N₂ adsorption isotherm was employed. The specific surface area, SSA, of the activated carbon employed in this work is summarized in Table II. 2.

Table II. 2. Textural properties of activated carbons used in carbon ink film electrodes

	Electrical Conductivity (S·cm ⁻¹)	SSA (m ² ·g ⁻¹)	Micro- porosity (cm ³ ·g ⁻¹)	Meso- porosity (cm ³ ·g ⁻¹)	Meso/micro- porosity (cm ³ ·g ⁻¹)	Medium Micropore Size (nm)
Picatif BP10	0.29	2410	0.833	0.755	0.91	0.85
CDC-2	4.82	1595	0.335	1.143	3.41	0.7
Z-CARBON	0.12	1552	0.541	0.579	1.07	1.1

The contribution of micropores and mesopores is crucial for achieving greater capacitance values and rate capability over a wide range of scan rates. L. Han et al. corroborate that both micropores and mesopores contribute to electrosorption via different mechanisms [7]. On one hand, micropores lend to larger specific area which allows more ions to adsorb on the electrode resulting in greater specific capacitance. On the other hand, for microporous materials it is more difficult for ions to adsorb in the inner part of these structures, especially in high energy demand processes, as ion transport in this region is extremely slow. Electro-sorption processes also occur in mesoporous materials but their electro-sorption density is lower as compared to their microporous counterparts. However, the presence of mesopores in carbonaceous materials is directly linked to better ionic diffusion [17][38]. Furthermore, pore-size differences also affect electrode performance. As a conclusion, those materials having a high micropore contribution show large ion adsorption capacity, but have limitations when high scan rates are applied. In contrast, those materials which are mostly mesoporous have a relatively limited ability to adsorb ions but show enlarged ion mobility within the porous structure. For these three activated carbons, 3.3 nm is the value obtained for the average mesopore size. In contrast, the micropore size is different in each type of carbon, varying from 0.7 to 1.1 nm. In some micropores, similar values between pore width and thickness of the diffuse layer could lead to overlapping electrochemical double layers. This would imply that pore space could

be too crowded to accommodate a full EDL. In reference [15] minima shown in cyclic voltammetry testing, in an intermediate voltage value, were associated with the occurrence of EDL overlapping. Taking into account that no minimum in current density is shown in voltammograms Figure II.11-Left, EDL overlapping should not have taken place in these materials.

Behaviors explained in paragraph just above, related to Figure II.-Right and Table II. 2, can be clearly observed in Picatif BP10 electrodes. This material shows the highest specific surface area probably because of the micropores resulting in the highest capacitance value. Moreover, although its capacitance value is maintained as the highest one, the increase in the scan rate leads to reduce the capacitance from 130 F g^{-1} to 70 F g^{-1} . This later fact can be explained as micropores are present in reasonable high proportion in this carbonaceous structure attending to diffusional problem when big ions are forced to being adsorbed. Nevertheless, the relatively low capacitance associated to Z-Carbon and CDC-2 probably is due to these materials having a higher proportion of mesoporosity and therefore smaller specific surface areas. Thus, these mesopores enable CDC-2 and Z-Carbon to maintain nearly constant specific capacitance values even at higher scan rates. Less diffusional problems are associated with mesopores so, although they have relatively low specific surface areas, they do not reduce their capacitance dramatically maintaining a better rate capability as compared to Picatif BP10. This effect is more evident in CDC-2 than in Z-Carbon because of the higher mesoporous content of the first.

Moreover, the level of particle aggregation when manufacturing these electrodes could also affect their electrochemical performance. High aggregation could be linked to small carbon particle size. On one hand, this may lead to an increase in electrical conductivity due to a better particle contact but, on the other hand, it may drive to SSA blockage, thus to lower capacitance values. Taking this into account, SEM images are presented in Figure II. 12 where one can see that the size of particle aggregates of Picatif BP10 ($12 \pm 3 \mu\text{m}$) and Z-Carbon ($14 \pm 3 \mu\text{m}$) are larger with respect to CDC-2 ($4 \pm 1 \mu\text{m}$). This characteristic might explain why, despite using the same binder, particle agglomeration in Picatif BP10 and Z-Carbon electrodes are smaller than in CDC-2. Probably in Picatif BP10 and activated carbon-RuO₂ composite electrodes this could be another reason explaining greater capacitance values. Apparently, particle agglomeration also influences the level of wettability: the bigger the interparticle voids, the better filling of the electrode with electrolyte. However, the similar values of capacitance shown by CDC-2 and Z-Carbon electrodes, although having different particle size, could be explained by the superior electrical conductivity of CDC-2.

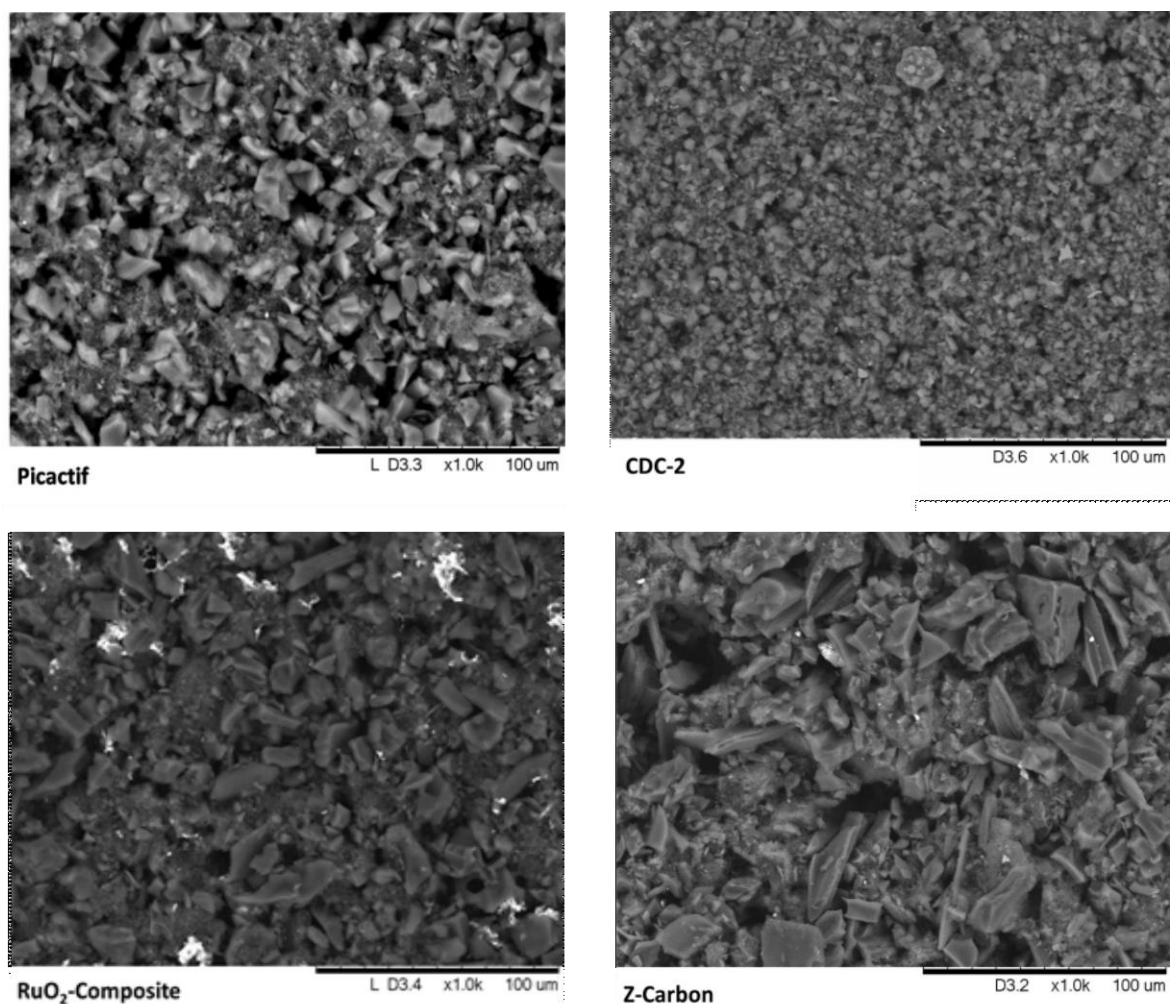


Figure II. 12. SEM images of carbon film electrodes prepared at IMDEA Energy.

Finally, results related to the activated carbon-RuO₂ composite could be explained as a uncooperative effect between this metal oxide and Picatif BP10. It is worthy to two results from Figure II.11: the capacitance and the rate capability values of activated carbon-RuO₂ composite. The specific capacitance, although in the same range of the activated carbons, is smaller than the theoretical capacitance value associated with this metal oxide. The explanation to this reduction may be associated to a particle agglomeration that could cause SSA blockage. Moreover, the addition of RuO₂ allows one to achieve a better rate capability while increasing the scan rate as compared to Picatif BP10 carbon without this metal oxide. As a cautionary note, an increment in RuO₂ content may not be desirable as was shown in voltammograms having the typical current density hump associated with faradaic reactions related to this metal oxide. As a consequence of the results obtained from cyclic voltammetry, no further analysis of this activated carbon-RuO₂ composite was pursued in this study.

To finish with the Carbon Film Electrodes section, the specific surface areas and textural properties of the different carbonaceous electrode materials used are compiled in Figure II.13.

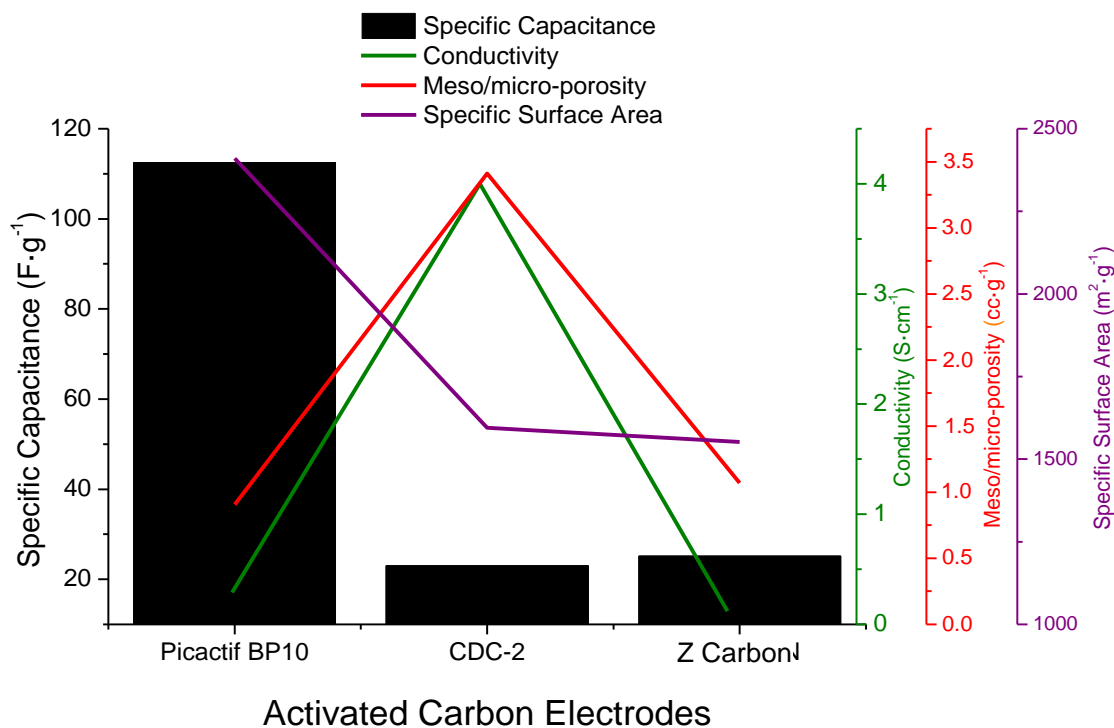


Figure II. 13. Specific capacitance and textural properties of electrode materials based on carbonaceous materials.

It can be concluded from Figure II.13 that for activated carbon materials a higher SSA leads to greater specific capacitance values. However, at around 1,500 m²·g⁻¹ the specific capacitance is reduced dramatically and properties such as electrical conductivity nor mesoporosity do not lead to improve capacitance values, such as the case of CDC-2 and Z-Carbon. Nevertheless, wettability may also contribute to enhanced specific capacitance performance. The Z-Carbon has a high particle size and oxygenated surface groups which should allow for better wettability behavior.

In conclusion, the results shown in this section highlight the importance of a trade-off between textural properties such as specific surface area and micro-mesoporosity. Depending on the interdependence between these properties, the capacitance response might be affected, thus in turn affecting the ion removal performance of CDI electrodes.

3.3.2. Activated Carbon Materials. Carbon Paste Electrodes.

A strategy to enhance electrochemical performance in supercapacitors consists in increasing the amount of active material in the electrodes thus enlarging the mass loading of the electrodes. In CDI, this increment leads to improvements in ion removal.

Considering that the procedure to manufacture electrodes may well determine the final amount of grams deposited per geometrical area. As previously mentioned, in this study, mass loading of $22 \pm 2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ could be achieved by following a carbon paste procedure which results in a 10 times higher concentration than those electrodes manufactured by ink deposition. However, carbon ink electrodes or carbon paste electrodes require different current collectors. Normally, a carbon ink is coated onto metallic foil substrates whereas carbon paste electrode require collectors that have adequate surface roughness in order to assure an adequate attachment. The contact between carbon and the current collector may as well predetermine the electrochemical response by affecting the contact resistance of the electrode [10]. Moreover, depending on the collector employed, there could be higher risk of removing the carbon material from the collector during the normal operation of the system. Accordingly, in this section, titanium mesh and expanded graphite contacts are employed to evaluate the capacitance of carbon paste electrodes.

Complementary, YP80F activated carbon is included here taking into account previous results that emphasized the importance of microporosity content in CDI electrodes. This carbon was manufactured as a carbon paste in order to achieve the goal of testing electrodes with bigger mass loadings than those of carbon inks. Furthermore, this YP80F carbon was also chosen due to its similar properties to Picatif carbon but with higher microporosity contribution. In Table II. 3 textural properties of YP80F activated carbon are shown.

Table II. 3. Textural properties of activated carbon used in carbon paste electrode.

	Electrical Conductivity ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	SSA ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Micro- porosity ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Meso- porosity ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Meso/micro- porosity ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Medium Micropore Size (nm)
YP80F	0.21	2527	1.131	0.087	0.08	1.00
Picatif BP10	0.29	2410	0.833	0.755	0.91	0.85

In Table II. 4, carbon paste based electrodes studied in this section are summarized.

Table II. 4. Activated carbon based electrodes and current collectors.

Activated Carbons (Supplier)	Current Collector (Supplier)	Mass Loading (mg·cm ⁻²)
Picactif BP10 (Usine PICA)	Titanium Mesh (Good fellow)	20.2
	Expanded Graphite (SGL Group)	22.4
YP80F (Kuraray)	Titanium Mesh (Good fellow)	22.0

Cyclic voltammetry graphs are plotted in Figure II. 14 as well as the capacitance calculated in terms of F cm⁻², where cm² are referred to geometrical area of the electrodes. Assuming they all have the same mass loading, the graph below provides information not only on the better specific capacitance performance, but also on the size expected for future scaling up.

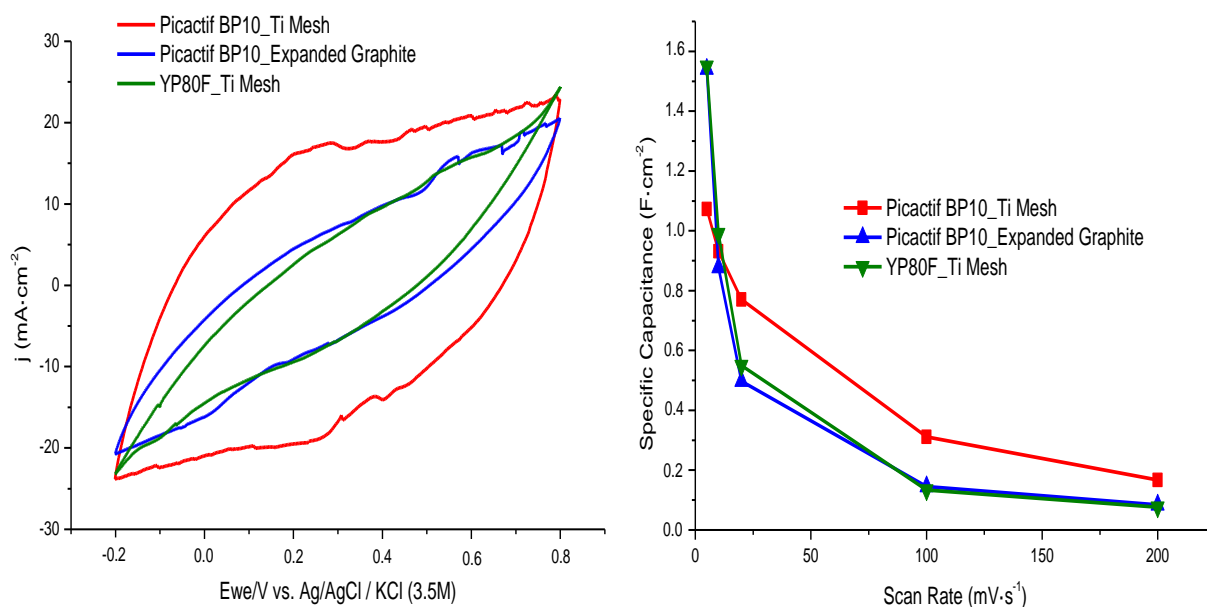


Figure II. 14. Cyclic voltammetry of a three electrode cell in 0.5 M K₂SO₄ at scan rate of 20 mV·s⁻¹ (Left) and specific capacitance (F·cm⁻²) vs. scan rate (Right) of carbon paste electrodes prepared at IMDEA Energy.

As seen in the Figure II. 14-Left, the voltammograms show a tapered shape that contrast with the rectangular one shown previously in the carbon film electrodes (see Figure II. 11-Left). Thus, the procedure to manufacture electrodes has a great impact on the electrochemical response in two aspects; firstly, the electrochemical response of the electrodes actually moves away from the ideal supercapacitor shape. Therefore, the higher the slope shown in the voltammogram, the bigger the resistance associated to the electro-sorption/desorption processes. Another important result is the

variation in electrode performance by changing the activated carbon but by keeping titanium mesh as current collector. In comparing YP80F and Picatif BP10 carbons, one notes that the first one is basically a microporous carbon whereas Picatif BP10 combines both micropores and mesopores. An increase in microporosity in such a way in which mesoporosity is nearly nonexistent, leads to a decrease in the electrochemical output. In contrast, by comparing YP80F electrodes with titanium mesh as current collector and Picatif BP10 on expanded graphite, it could be seen that the capacitance performance is almost equal to the one obtained by using expanded graphite as current collector. This fact emphasizes the relevance of the electrode design.

Accordingly, in Figure II. 14-Right one can notice here a more dependent behavior of capacitance upon scan rate. The greatest capacitance value corresponds to Picatif BP10 carbon paste electrodes that employ titanium mesh as current collector. It would be expected that a better electrochemical result might be obtained by using a metallic current collector rather due to its higher electrical conductivity. However, it could be seen that by using expanded graphite, one can also obtain a current collector with a similar electrode performance like in the case of an activated carbon electrode using titanium mesh as current collector.

Results of these two carbons illustrate the dependence of capacitance on textural properties of these materials, in particular on the micro and mesoporosity. One must also compromise between being concerned about pore size and the nature of the current collector chosen. Thus, for future scale-up steps it would be interesting to evaluate the possibility of replacing the titanium current collector by a more cost-effective graphite collector.

3.3.3. CNTf – Metal Oxide Composite

The study of CNTf-Metal Oxide composites as electrodes in CDI devices is divided into two parts: textural and electrochemical characterization. Textural characterization is made using N₂ adsorption isotherm analysis, and is complemented with TGA analysis, SEM images and electrical conductivity measurements. Finally, electrochemical performance is evaluated by cyclic voltammetry.

Textural Characterization

To analyze the γ -Al₂O₃ and SiO₂ content in composites, TG-analysis was performed for 7 different samples including CNTf without any metal oxide incorporation. In Figure II. 15 the percentage of mass remaining of the different samples is plotted at different temperatures.

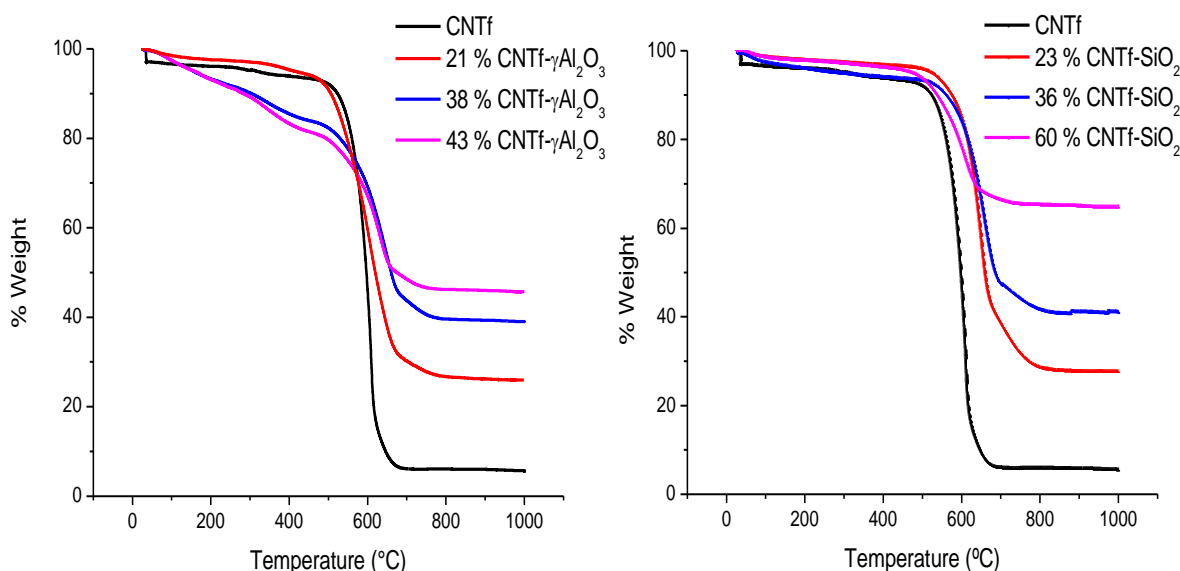


Figure II. 15. TG-curves of different CNTf- γ Al₂O₃ (Right) and CNTf-SiO₂ (Left) composites.

As can be seen in Figure II. 15, there is a 5 wt% remaining in the CNTf sample. This percentage corresponds to the residual iron oxide content due to the use of ferrocene as catalyst during the CNTf synthesis [32]. Therefore, that value is taken into account in the CNTf-Composite samples and was subtracted to calculate the % of γ -Al₂O₃ as well as SiO₂ metal oxide which was incorporated into the CNTf structure. Thus, percentage values shown in the legends of Figure II. 15-Left and Figure II. 15-Right corresponds to the amount of γ -Al₂O₃ and SiO₂, respectively.

Regarding the CNTf- γ Al₂O₃ electrodes, in Figure II. 15-Left there are two types of samples. Samples of 6 %, 38 % and 43 % were directly analyzed by TGA before the firing step (see section 3.2.1. Electrode Manufacturing Processes) whereas 21 % γ -Al₂O₃ corresponds to a sample previously heated in air at 350 °C for 2.5 h prior to TG-Analysis. The aim was to confirm the transformation of γ -AlOOH into γ -Al₂O₃ at 350 °C producing water vapor in the process, according to the reaction: $2 \gamma\text{-AlOOH} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [24]. Thus, in its TGA curve no weight loss is observed at 350 °C as bohemite was previously transformed during the firing process. Accordingly, there is a loss in weight at 350 °C for the three samples that were not previously fired which is directly linked to this gas-phase oxidation process. Moreover, it should be mentioned that when the percentage of γ -Al₂O₃ increases, higher temperature stability is achieved. This is in agreement with the higher thermal stability of metal oxides.

In Figure II. 15-Right, the residual iron content in the CNTf is subtracted to calculate the SiO₂ content of the composites. In this case, samples were not previously heated at 350 °C. One can also note an increase in thermal stability by introducing this metal oxide into the CNTf structure. However, distinct to CNTf- γ Al₂O₃ composites, SiO₂ does not suffer any structural oxidation based modification.

Once the metal oxide content was obtained, SEM images were taken in order to evaluate the nanoparticle dispersion and structural modifications. Figure II. 16, Figure II. 17 and Figure II. 18 contain SEM images of pristine CNTf, CNTf- γ -Al₂O₃ and CNTf-SiO₂.

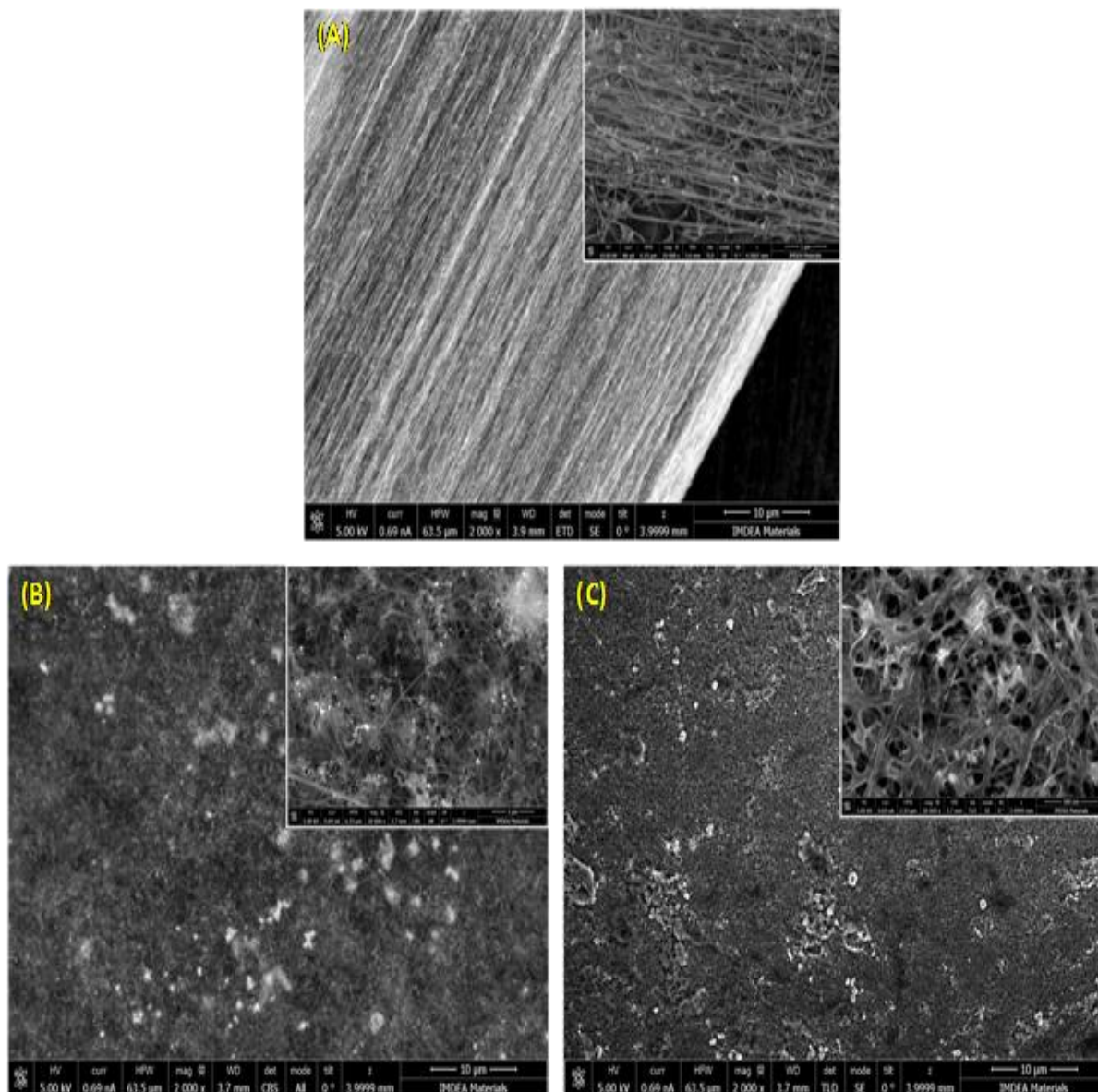


Figure II. 16. SEM images of CNTf based electrodes: (A) CNTf; (B) 21 % γ -Al₂O₃ CNTf; (C) 21 % SiO₂ CNTf.

Figure II. 16-A shows the pristine CNTf. From this image, one can see the network structure in which CNTs are interconnected by continuous macroscopic filaments aligned parallel to the fiber axis. The long length implies an efficient transfer of stress as well as charge. Therefore, in this CNTf, a large porosity is combined with unique mechanical and electrical properties [13]. Figure II. 16-B and C

show areas of the composites appearing to be covered by 21 % γ -Al₂O₃ and 21 % SiO₂ respectively. When comparing these two images, it appears that the metal oxide particles are dispersed not only on the top layer of CNTf, but also into the CNTf structure. In the case of the SiO₂ composite, there also appear to be large SiO₂ structures that bridge the fibers.

To confirm these statements, SEM images obtained by using back-scattered electrons (BSE) detector were also included to determine the number of phases as well as their dispersion in these samples. In Figure II. 17 SEM images of CNTf- γ Al₂O₃ composites are displayed.

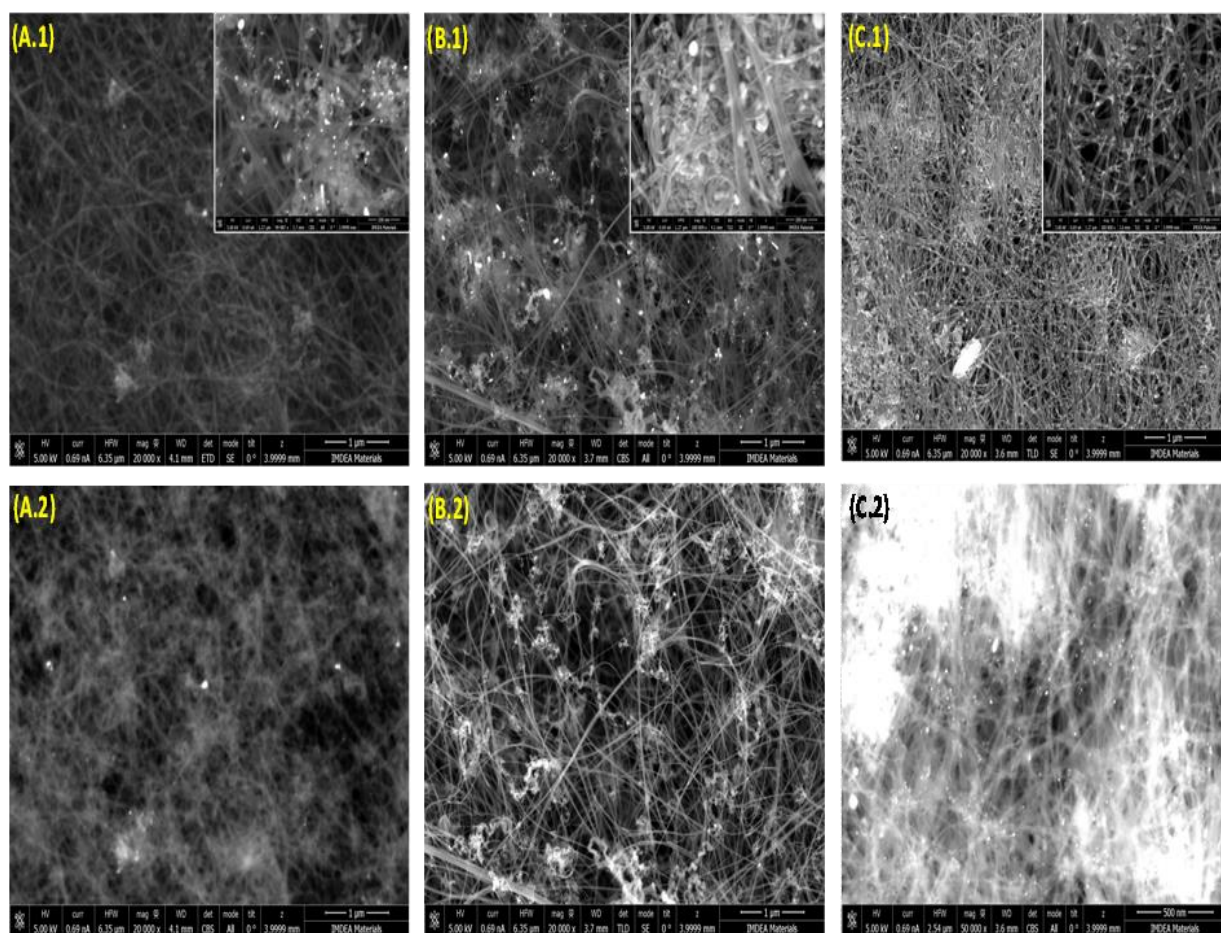


Figure II. 17. SEM images of CNTf- γ Al₂O₃ Composites: (A) 6 % γ -Al₂O₃ CNTf; (B) 21 % γ -Al₂O₃ CNTf; (C) 43 % γ -Al₂O₃ CNTf. Number 1 corresponds to SEM images, 2 to SEM-BSE images.

In the images of the upper row, the presence of γ -Al₂O₃ cannot be well distinguished. However, by implementing a BSE detector, the incorporation and distribution of γ -Al₂O₃ nanoparticles can be discerned. The presence of a higher atomic number phase in CNTfs can be clearly observed by comparing upper and lower rows; the brighter areas correspond to the metal oxide phase. Furthermore, BSE images corroborate the increment of γ -Al₂O₃ content of the different samples and

the homogeneity of the spraying process. Although being difficult to be distinguished in Figure II. 17-A and B, in C the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ does appear to be forming a layer a few nm thick around the carbon fibers found in the CNTf (see inset magnified view).

In evaluating the CNTf-SiO₂ composites images, some previous studies were taken into account [24], [26]. In these studies, a gel formation could be observed due to the fact that the SiO₂ sol during the coating of the electrodes was near to its isoelectrical pH. In order to evaluate the structure of CNTf with SiO₂ nanoparticles that could be gelling, SEM images are summarized in Figure II. 18.

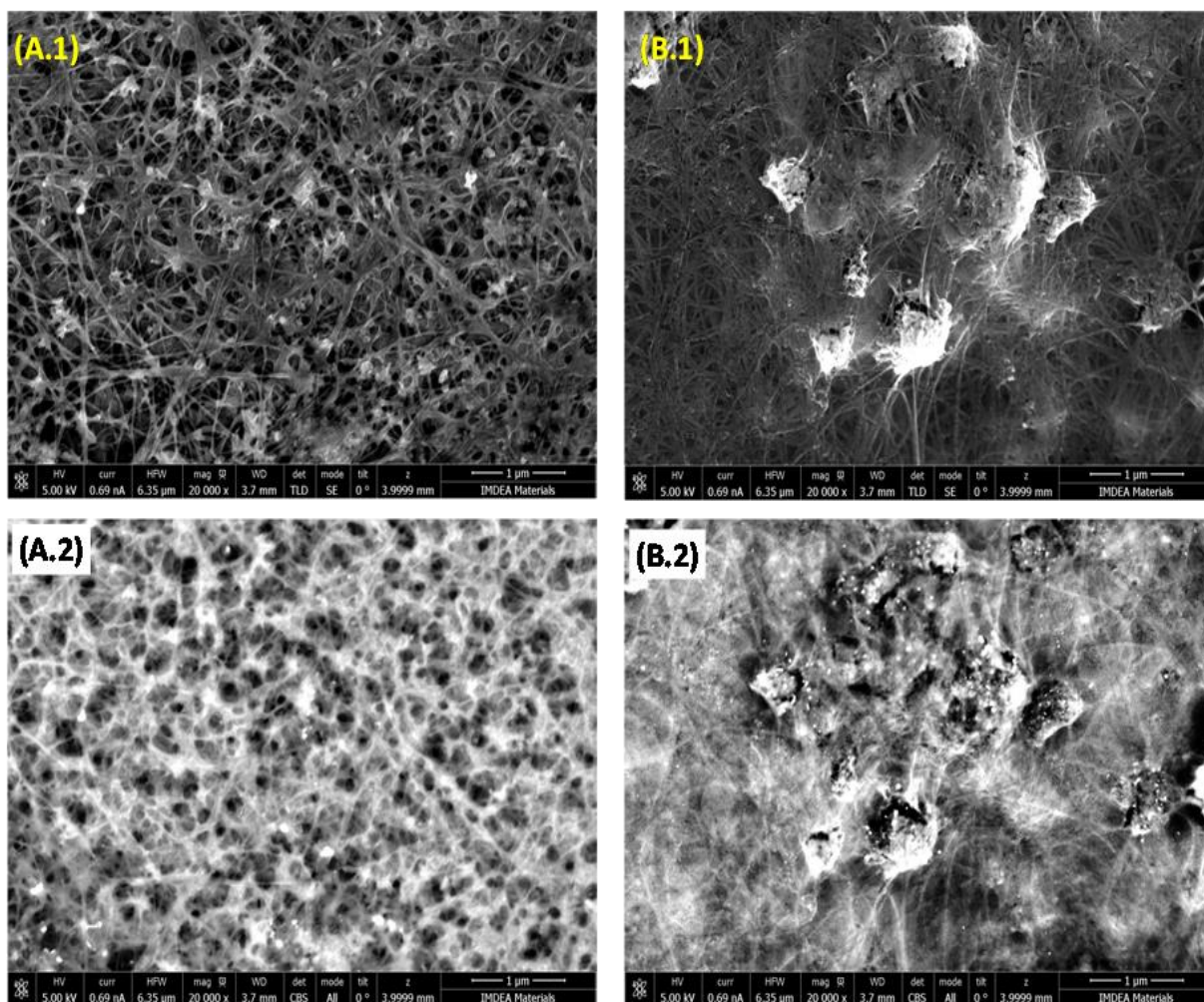


Figure II. 18. SEM images of CNTf-SiO₂ Composites: (A) 21 % SiO₂ CNTf; (B) 60 % SiO₂ CNTf.

Number 1 corresponds to SEM images, 2 to SEM-BSE images.

The presence of SiO₂ nanoparticles is confirmed by these images. The SiO₂ suspension not only covered the CNTf but also appeared to gel. Despite the gelling process, 21 % of this metal oxide allows the CNTf network to be conserved. However, when SiO₂ content is increased (Figure II. 18-B)

large membrane/plate like structures between filaments appear and cover the CNTf surface. Thus, this provokes a negative effect in electrical conductivity of the composite: a 60 % content of SiO₂ reduces the 160 S cm⁻¹ of pristine CNTf to 88 S cm⁻¹. On the contrary, a 21 % SiO₂ content shows a less notable drop in conductivity corresponding to 157 S cm⁻¹.

Considering the effect of incorporating metal oxides into the CNTf network, one would expect an impact on the specific surface area (SSA) of the pristine material as well. SSA was calculated taking into account the fractions of metal oxide (calculated by TG-Analysis) and CNTf as follows:

$$SSA = (f_{MO_TG} \cdot SSA_{MO}) + (f_{CNTf} \cdot SSA_C) \quad (II.7)$$

Where, f_{MO_TG} represents the fraction of metal oxide obtained by TG, f_{CNTf} corresponds to the fraction of CNTf calculated as $1 - f_{MO_TG}$ and SSA_{MO} and SSA_C are the SSA of the electrode calculated by the oxide and carbon methodology respectively (see section 3.2.2. Physicochemical Characterization).

In addition, the synthesis procedure with either γ -Al₂O₃ or SiO₂ appears to significantly change the pore size distributions (PSD). Accordingly, PSD of different composites were also obtained. Thus, in Figure II. 19-Left the CNTf-metal oxide composites SSA results, calculated with equation II.7, are gathered and in Figure II. 19-A some PSD values are shown (two compositions of each metal oxide were chosen with the aim of making a comparison on the effect of the addition of these metal oxides).

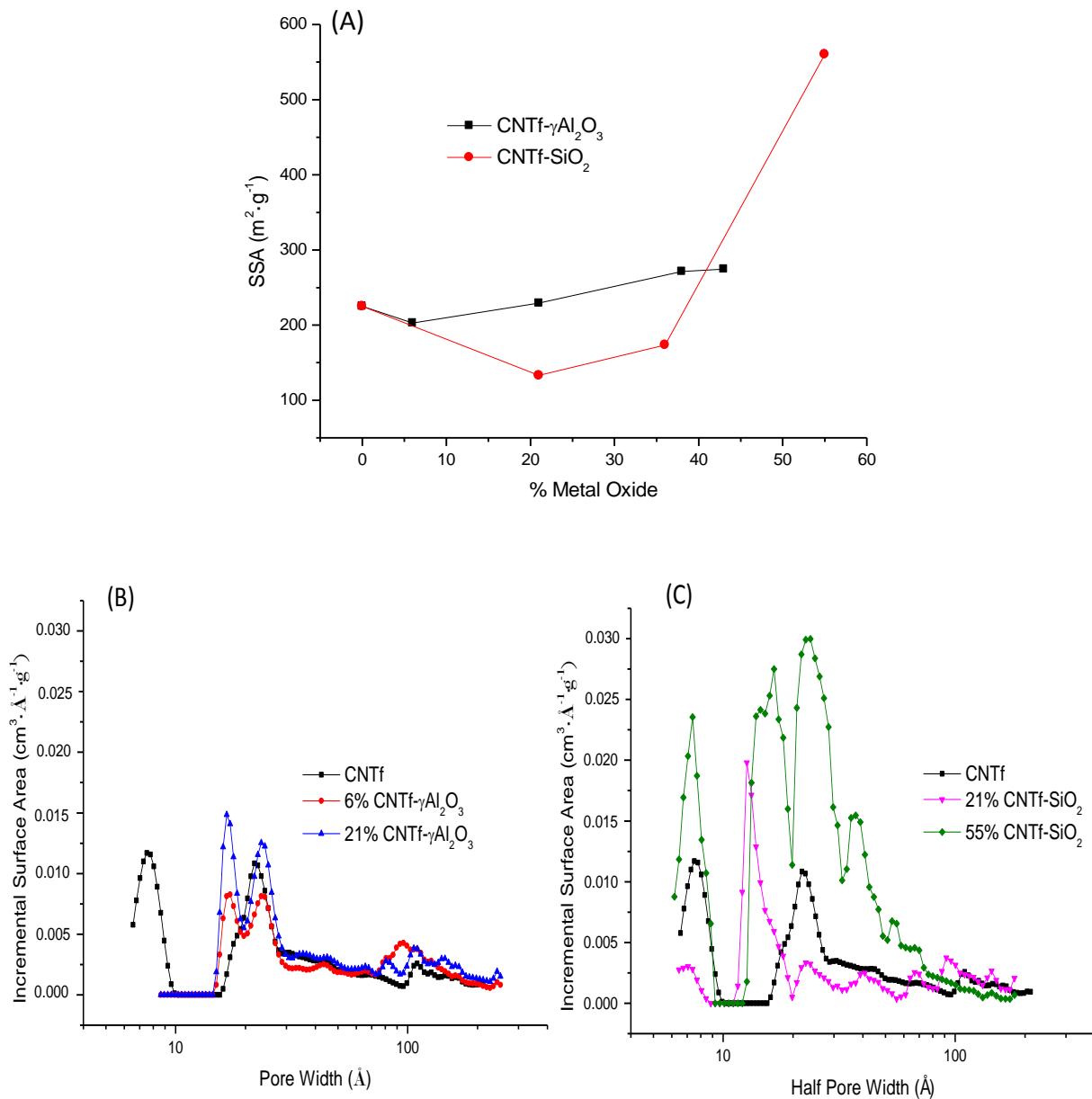


Figure II. 19. (A). Specific surface area (SSA) vs. % Metal oxide content; Pore size distribution of different CNTf-metal oxide composite vs. pore width: (A) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ CNTf and (B) SiO_2 CNTf.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gels were previously reported as mesoporous material whereas SiO_2 gels are expected to show micro and mesopores [24]. Consequently, it would be expected that $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ would show a bigger fraction of mesopores in comparison to pristine CNTf. However, in Figure II. 19 a slight increase in SSA and in the fraction of micropores is observed. When the firing process occurs, the oxidation from bohemite to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liberates water vapor producing mesopores in the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles. Due to the fact that in this case bohemite nanoparticles are mixed with CNTf structures,

vapor diffusion is hindered and the mesopores formation is slightly impeded. This could be the reason why in these composites the addition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ enlarges the micropores width and maintains a fraction of micropores leading to an increase in SSA. The addition of nanoparticulate $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ leads to an increase in specific surface area.

Different to results obtained for CNTf- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ composites, an increase in the content of SiO_2 does not result in an increment in specific surface area, at lower SiO_2 contents. This was observed previously by KC Leonard et al. [39]. In this case, this could be explained as particles of SiO_2 might have been clogged the CNTf structure by depositing large thick pieces of gelled SiO_2 thereby reducing the surface area. However, when 60 % of SiO_2 is added, there appeared to be an increase in the SSA as well as in the micro and mesoporosity. Apparently, this could be associated to a well-covered surface by SiO_2 forming a coating (see Figure II. 18-B). In literature, $784 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ is reported as the surface area of a micro and mesoporous SiO_2 gel [24].

Once essential textural characterization has been performed, electrochemical behavior is required to evaluate the feasibility of using CNTf-metal oxide composite as a CDI electrode.

Electrochemical Tests

Electrochemical characterization is based on cyclic voltammetry experiments. In this section, 6 % and 21 % CNT- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ and a 21 % CNT- SiO_2 composites are evaluated. The goal of this test is measure the effect of increasing the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ content on capacitance and to compare two different composites with the same metal oxide percentage. Only one sample of SiO_2 is evaluated electrochemically. Although having the highest SSA, a 60 % of this metal oxide gelling effects could block porous structures and reduce contact points of well-stacked CNTs in bundles which are the responsible for charge transfer. Moreover, an increase in the SiO_2 content leads to make this composite fragile, thus impeding a properly handling of the electrode.

In Figure II. 20-Left, cyclic voltammograms at 20 mV s^{-1} of the different CNT-metal oxide composites are shown: The y-axis represents current density in mA per electrode geometrical area. Moreover, in Figure II. 20-Right, capacitances versus scan rate range were calculated by using equation II.6 and plotted.

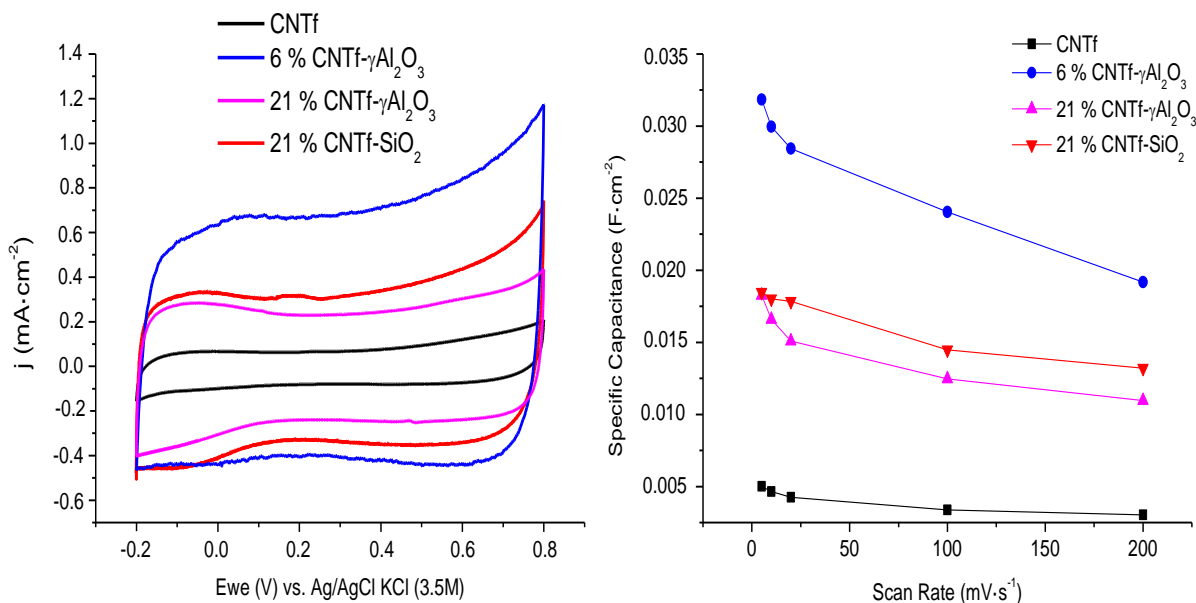


Figure II. 20. Cyclic voltammograms under 20 mV·s⁻¹ of scan rate in K₂SO₄ 0.5 M (Left) and capacitances vs. scan rate (Right) of the CNTf and CNTf- γ Al₂O₃ Composites. j (mA cm⁻²) where cm² is referred to electrode geometrical area.

In these composites, the voltammograms show a rectangular shape according to their inherent electrical conductivity as well as the electrical double-layer capacitor behavior. The cyclic voltammetry experiments demonstrate that the electrochemical capacitance of the all composite electrodes is significantly higher than that of the pristine CNTf. Due to the fact that these metal oxide nanoparticles are considered to be electrically insulating, one would normally not expect them to be capable of storing and delivering electrical energy, nor that by adding insulating oxide coatings to a carbon support electrode one would increase the electrochemical capacitance. However, it can be also highlighted that by adding too much γ -Al₂O₃, there is a reduction in capacitance. This behavior is in agreement with the trend observed in Figure II. 19-Right where PSD of 6 % and 21 % of the γ -Al₂O₃ content is plotted: the higher the percentage of γ -Al₂O₃ incorporated into CNTf, the higher the mesopores fraction.

Moreover, there is a slight reduction in electrical conductivity measured by the 4-point probe by increasing in 21 % γ -Al₂O₃: from 160 S cm⁻¹ of the pristine CNTf to 107 S cm⁻¹, which is consistent with the electrically insulating nature of these γ -Al₂O₃ nanoparticles. This shows up in the fact that the structural modification of the electrode has a great impact in the capacitance response and in the conductivity. Therefore, the amount of metal oxide has to be carefully selected. In comparison, SiO₂ composite shows a slight increase in comparison to the equivalent γ -Al₂O₃ composite probably attributed to the higher amount of micropores.

However, it is important to point out that there is a positive impact in the electrochemical response due to the increment in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ content. In Figure II. 23-Left it can be seen that in the composite containing 6 % of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a noticeable oxidation peak appeared at 0.8 V probably associated to the possible starting point of the degradation of the electrolyte or the CNTf or both. Nevertheless, the 21 % of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ curve reveals no such current increase but an ideal supercapacitor shape-like. This may imply that the metal oxide could act as a protection against oxidation in CDI electrodes and simultaneously promotes an increase by a factor of 3 the capacitance of pristine CNTfs.

In Figure II. 20-Right, it is apparent that the capacitance of the electrodes with metal oxide is scan rate dependent. The dependence of capacitance with respect to scan rate is well known and occurs because there is not sufficient time for the ions to penetrate into the pores of the electrode at relatively high scan rates [40]. The explanation for this trend might have its origin in the nature of the metal oxide. In such a way, incorporating these metal oxides allow for a better wettability but reduce the electrical conductivity. Therefore, an increment on the metal oxide content could lead to diffusion restrictions particularly at high scan rates.

To determine if there is an improvement of capacitance between metal oxide CNTf composites and electrodes prepared by using Picatif BP10, that are the ones that have shown the better electrochemical behavior so far, we compare the electrochemical capacitance as a function of scan rate.

The assembled device with CNTf composites would have the advantage of being able to discard the metallic current collector due to the fact the CNTfs are very conductive. Therefore, the specific capacitance here it is calculated considering the total mass of the device: grams of the active material and the weight of the current collector. This comparison is shown in Figure II. 21.

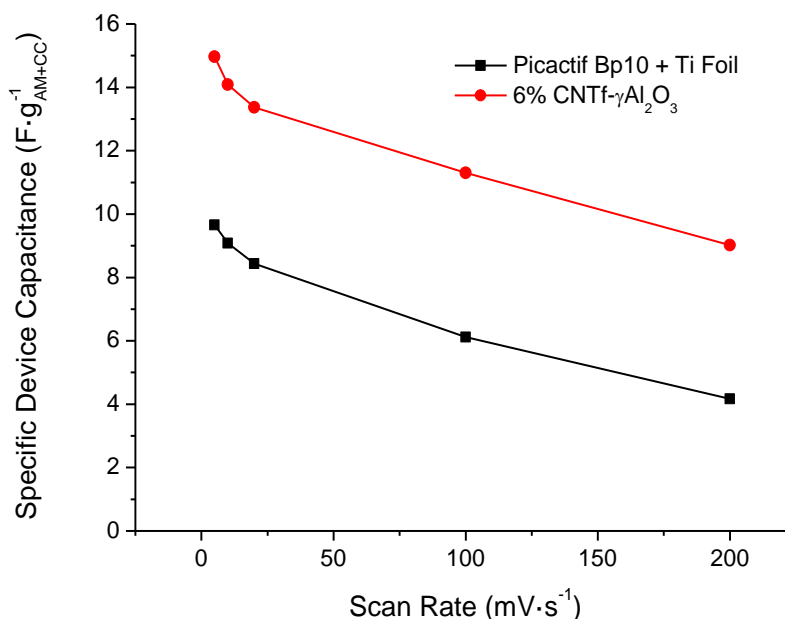


Figure II. 21. Specific device capacitance ($F \cdot g_{AC+CC}^{-1}$) vs. scan rate of 6 % CNT- γ Al₂O₃ Composites and Picactif BP10 electrodes.

From this figure, it can be seen that 6 % CNTf- γ Al₂O₃ shows a higher specific device capacitance if the activated carbon ink is deposited on a flat titanium current collector by doctor blading techniques. Moreover, the capacitance values are not strongly dependent on the scan rate indicating relatively agile ion movement into the pore structure of the electrode even under high electricity demand. The key-point in applying these composite electrodes in CDI devices is the combination of the current collector and active material in the same element without joining a metallic current collector and an activated carbon. It can be noticed that the flexible structure of this CNTf- γ Al₂O₃ electrode allows for future new CDI device designs. The main drawback of these materials in comparison to Picactif BP10 is that manufacturing process is still under development, it is far from being optimized, and the mass loading associated to these composites is still very low in comparison to Picactif BP10 electrodes. Moreover, these composites also require a deeper study in order to evaluate different scenarios of use and electrochemical performance such as cyclability as well as an evaluation of mechanic properties if they are being used under real flowing conditions.

As an overview of all the results shown in these studies based on CNTf-metal oxide composites, it should be remarked that the capacitive performance is enhanced when γ -Al₂O₃ and SiO₂ nanoparticles are incorporated by spraying at the same time as the synthesis of the CNTf.

3.3.4. Carbonaceous Commercial Materials

Initially, high electric conductivity and good chemical and mechanic stability materials were selected as commercially viable materials. These materials are employed in electrochemical devices and in filtration systems. In Table II. 5, electrical and surface characterization results are shown.

Table II. 5. Electrochemical and surface characterization for the electrode material used.

	Electrical Conductivity (S·cm⁻¹)	SSA (m²·g⁻¹)	Φ fiber (μm)
Graphite Felt	0.19 ± 0.01	643	7.3 ± 0.2
Fuel Cell Carbon	N.A.	9	6.4 ± 0.8
Carbon Cloth	3 ± 1	45	8.0 ± 0.6
Gr46	8 ± 2	63	7.5 ± 0.5
Gr47	3 ± 1	22	8.2 ± 0.9
Graphitic Carbon	N.A.	5	-

N.A. Not Available

The electrochemical performance of every electrode is expected to be affected by this variety in textural properties. Therefore, in this section, textural parameters are displayed prior to electrochemical results.

It can be observed in Table II. 5, that the materials selected show a wide range of textural properties. In an attempt to correlate these textural properties to the electrochemical response, SEM images are also presented and compiled in Figure II. 22.

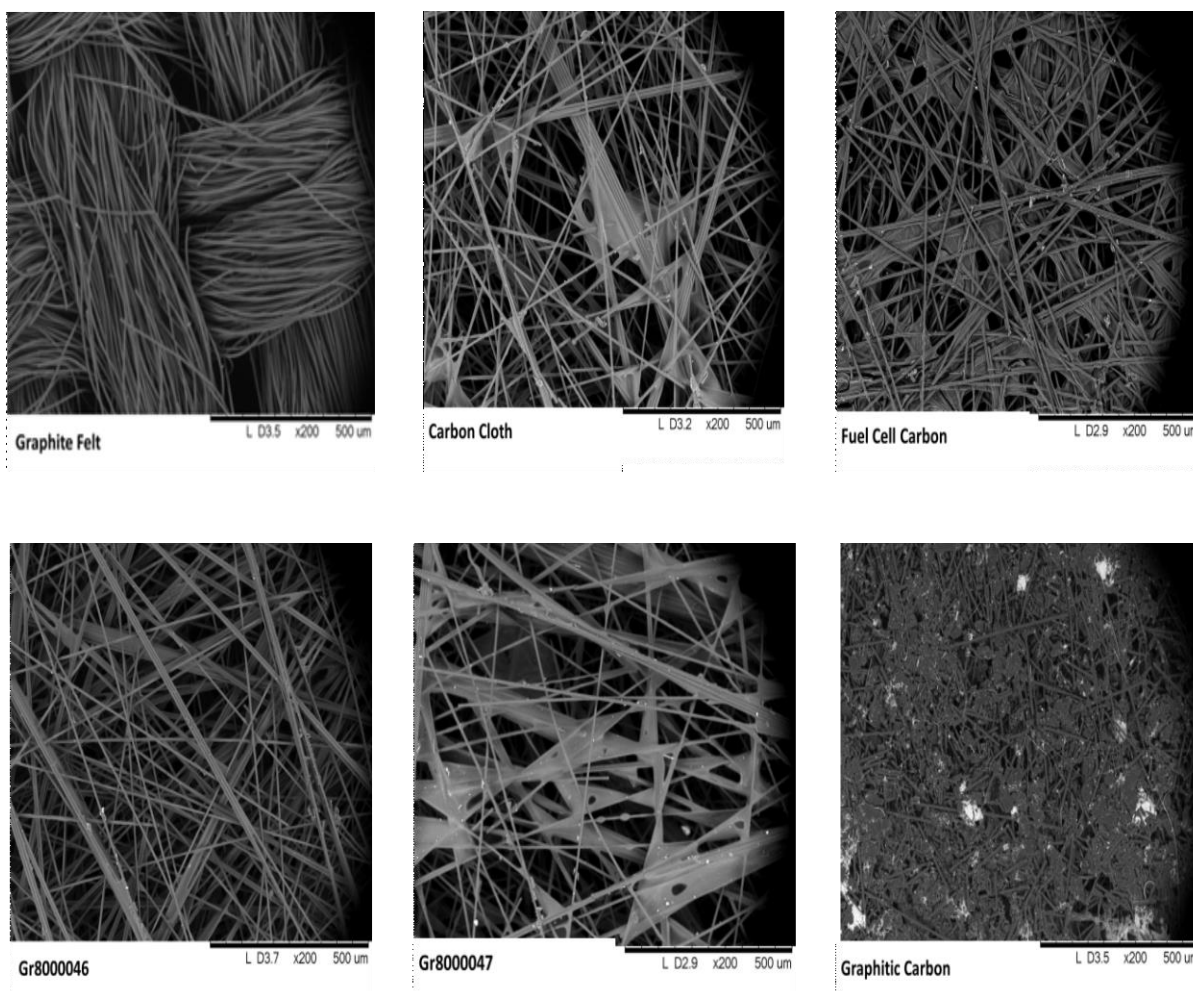


Figure II. 22. SEM images of the commercial materials tested.

The graphite felt structure can be seen in Figure II. 22. A typical cloth bundle weaving best describes this material. It is important to remark the high SSA value that can be explained by the existence of double porosity in the felt: microporosity within the bundles and mesoporosity related to the bundles. This type of double porosity feature in these carbon fiber cloths has been published previously [29][42].

There are three out of four carbon cloth structures which display binder structures that bridge the fibers: Carbon Cloth, Fuel Cell Carbon and Gr47. Regarding SEM images, Fuel Cell Carbon shows the larger carbon structures between fibers, which could correlate with the low SSA value (see Table II. 3). On the contrary, Gr46 represents the highest SSA and there are no fibers linked by carbon layers. Moreover, the arrangement and the diameter of the fibers could also determine the hydrophilic behavior of the electrode by involving capillarity phenomena that affect the wettability of the electrode as well as its capacitance.

Instead of a graphitic structure, in Figure II. 22 one can see that the graphitic carbon is comprised by large carbon structures and short fibers. This structure probably corresponds to the perpendicular plane with respect to the graphitic being the reason why electrical conductivity was not able to be determined; the value being too low leading to errors in measurement. Finally, this material has the smallest specific capacitance value that correlates with the lowest SSA measurement as well as with its non-conductive behavior.

Regarding electrochemical characterization, cyclic voltammograms from commercial materials are plotted in Figure II. 23.

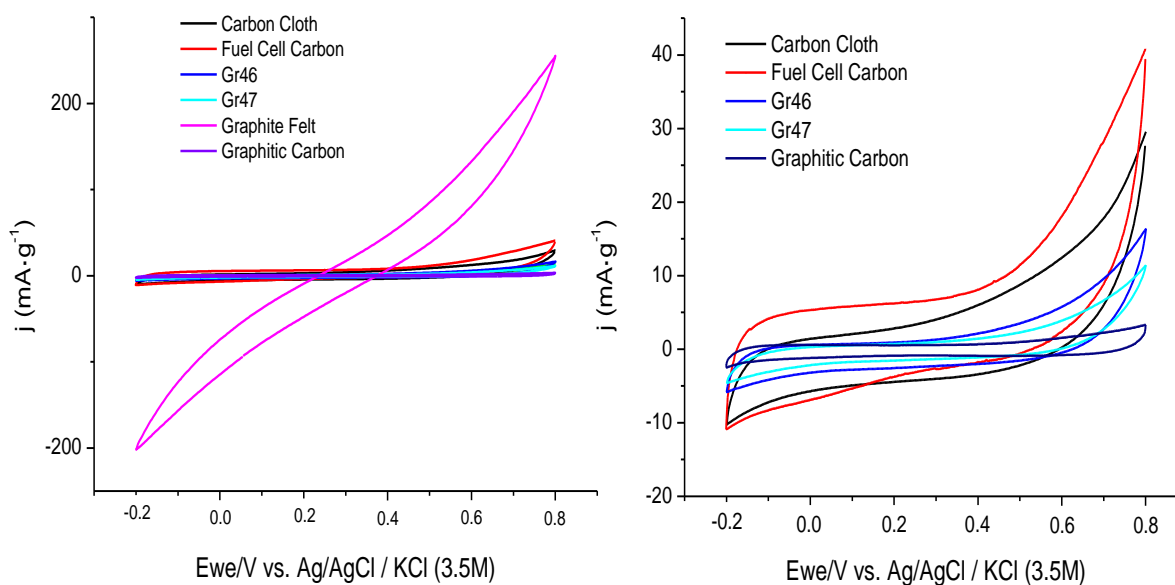


Figure II. 23. Cyclic voltammetry of a three electrode cell in 0.5 M K₂SO₄ at scan rate of 20 mV·s⁻¹ of the commercial materials tested (Left) and without including Graphite Felt (Right).

According to Figure II. 23-Left, graphite felt does not possess good electrode properties, it is clear, that the high resistance value can be deduced from the deviation from the x-axis. Some studies report upon difficulties found when trying to measure electrical conductivity in carbon felts [41]. The electrical conduction in these kinds of structures depends on the contact strength as well as the degree of compression. In this work, the low electrical conductivity determined by the 4-points probe without applying any pressure (presented above in Table II. 5) is in agreement with the non-rectangular cyclic voltammogram shape of this carbon felt. Therefore, in Figure II. 23-Right, Graphite felt voltammogram is not included.

Voltammograms of Figure II. 23-Right display a more rectangular behavior in comparison to Graphite Felt shown previously. In contrast, there is a more pronounced resistive knee on the positive vertex potential which is indicative of its relative low electrical conductivity and might be also

indicating the presence of a chemical reaction. Despite the fact that the fuel cell carbon has a low SSA value and a relatively low electrical conductivity, its voltammogram displayed a bigger area which is directly linked to higher specific capacitance. In the case of Gr46 and Gr47, it is clear that bigger fiber diameters and the presence of carbon structures between fibers reduce the SSA and the amount of electrolyte percolating between fibers. These properties make Gr47 less capacitive than Gr46. Finally, Graphitic Carbon displays the smallest specific capacitance that correlates with the lowest SSA measurement as well as with its non-conductive behavior. In order to shed more light on the reasons behind the differences observed between Fuel Cell Carbon and Carbon Cloth as well as Gr46 and Gr47 capacitances, TG-Analysis was performed under the conditions explained in the Methodology section.

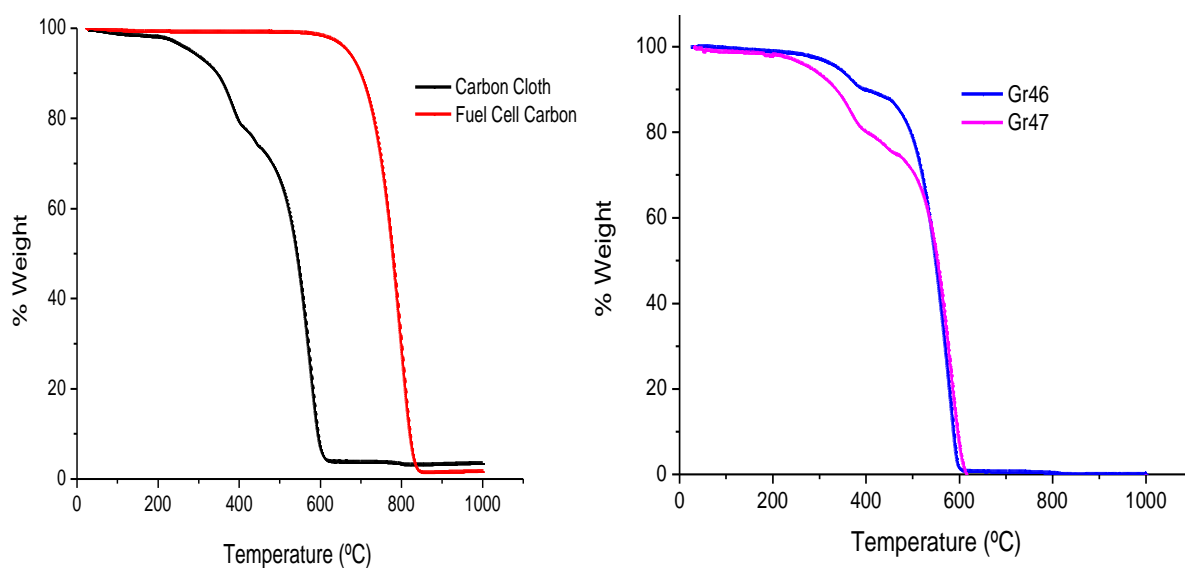


Figure II. 24. TG-curves of Carbon Cloth and Fuel Cell Carbon (Left).TG-curves of Gr46 and Gr47 electrode material (Right).

Comparing both TG-curves from Figure II. 24-Left and the SEM images (Figure II. 22), in which carbon structures between fibers are observed, it could be concluded that in Carbon Cloth these carbon structures have different chemical composition in comparison to the content of the fibers. Approximately a 20 % of weight is lost between 200 and 400 °C, the rest of the percentage is lost from 500 to 600 °C, and 4 % remains even at 1,000 °C that could be associated with some metal oxide content. An energy dispersive X-ray spectroscopy analysis was performed for the Carbon Cloth electrode. Here, we could see the presence of titanium and phosphorus. In contrast, in the Fuel Cell Carbon electrode almost a 100 % loss of weight loss occurs at 800 °C. Thus, carbon structures present in Fuel Cell Carbon may well have the same chemical composition as fibers. Taking into account these results and the electrode configuration in the Swagelok[®] cell, one possible reason that explains why the capacitance in Carbon Cloth is lower than in Fuel Cell Carbon, despite having better

textural features, could come from the presence of titanium oxide in the working electrode that could hinder ion adsorption. In the T-type Swagelok[®] cell, capacitance is evaluated for the working electrode (see Figure II. 9) by cyclic voltammetry using a voltage sweep from -0.2 V to 0.8 V. If there is titanium oxide present in this electrode, the electrode should have a more negative surface potential due to the characteristic zeta potential of the titanium oxide. Therefore, when the adsorption is forced during the cyclic voltammetry, ion attraction could be less favored thus resulting in a lower capacitance value.

On the contrary, in the case of Gr46 and Gr47 the different capacitance results shown in Figure II. 23-Right could be associated to the size of the fibers. The bigger fibers diameter and the presence of carbon structures between fibers reduce the SSA and the amount of electrolyte percolating between fibers. Therefore, this could be the reason why Gr47 shows less of a capacitive response than Gr46. Moreover, TG-Analysis was also performed to clarify differences of the chemical composition of these materials. In Figure II. 24-Right, one can see the weight loss during the TG testing. For both materials, there are two important losses in weight: one around 400 °C and the biggest at 600 °C. These two weight drops could be associated to the same kind of chemical decomposition. Therefore, both materials likely have the same surface functionalization and the main difference could be the amount of the surface functional groups: a 10 % in Gr46 and a 30 % in Gr47. The higher loss of weight in Gr47 than in Gr46 is also in agreement with the greater presence of carbon structures between fibers in the case of Gr47 (see Figure II. 22). Probably, as in the comparison between Fuel Cell Carbon and Carbon Cloth electrodes, structures observed in Figure II. 22 may well being destroyed at lower temperatures. Accordingly, these textural discrepancies might be the reason why these materials show slight differences in capacitance.

In a graphical summary, specific capacitance and textural properties of commercial materials, in which Graphite Felt is not included, are plotted in Figure II. 25.

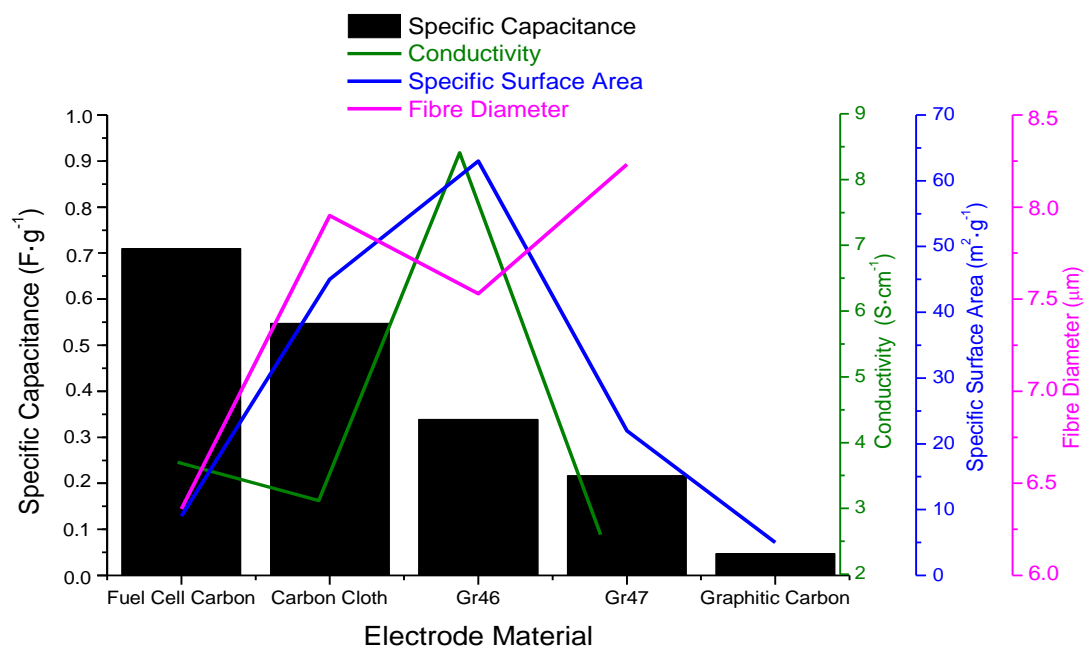


Figure II. 25. Specific capacitance and textural properties of electrode based on commercial carbon based materials.

As can be observed in Figure II. 25, in contrast with the results obtained for activated carbon electrodes (see Figure II. 25), specific capacitance is not directly related to specific surface area in commercial materials. This could be attributed to the combined effects of conductivity, textural and wettability properties, which become significant when materials have low specific surface area values. Comparing materials with similar structures, for example Fuel Cell Carbon and Carbon Cloth, higher conductivity and smaller fiber diameter result in larger specific capacitance. Comparing Hollingsworth & Vose materials, this same statement can be made although Gr47 shows less SSA due to carbon structures between its fibers.

In Table II. 6, the best materials in terms of specific capacitance of each group (commercial activated carbon and carbonaceous materials used in electrochemical devices) are shown.

Table II. 6. Electrochemical summary results.

	Specific Capacitance (F·g ⁻¹)	Electrical Conductivity (S·cm ⁻¹)	SSA (m ² ·g ⁻¹)
Picatif BP10	113	0.29 ± 0.02	2410
Fuel Cell Carbon	0.71	N.A.	9

There is a great difference between activated carbon electrodes and the electrodes materials used in electrochemical devices. This demonstrates the dependence of capacitance on high SSA values. When SSA is higher than $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, specific capacitance is directly related to micro and mesoporosity properties. However, when the surface area is relatively low, this characteristic is not necessarily a reliable predictor for electro-sorption but other textural properties such as electrical conductivity or fiber arrangement also become important.

3.4. Conclusions

In this chapter, we have presented textural properties as well as electrochemical performance of different carbonaceous materials for CDI electrodes. The materials selection criterion was reduced to carbons or carbon composites that combine innovative and promising textural, electronic and electrochemical properties as well as the ability to easily and cheaply scale-up their fabrication process. We corroborate that not only specific surface area or their meso-microporosity ratio are important factors for selecting electrode materials but also electrical conductivity, level of particle aggregation or fibre diameters. In this study, a trade-off of these features is remarked.

It is also essential to highlight the influence of manufacturing techniques (ink or paste procedures) as well as the current collector used on the electrochemical performance of these systems. Accordingly, mass loading of $22 \pm 2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ could be achieved by following a carbon paste procedure which results in a 10 times higher concentration than those electrodes manufactured by ink deposition. Thus, Picactif BP10 electrodes prepared by carbon paste and titanium mesh show higher capacitance values. However, by using carbon paste but by changing the current collector, one could also achieve a specific capacitance increment compared to carbon film electrodes. Therefore, in this fashion it is possible to use cheaper current collectors such as expanded graphite instead of titanium.

CNTf were synthesized and some proportions $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and SiO_2 were incorporated to its fibres during the manufacturing process. The addition of these metal oxides modifies textural properties and leads to an enhancement in the capacitance performance of the pristine CNTs. However, their main drawback is the low mass loading in comparison to Picactif BP10-based electrodes.

One of the main conclusions of this chapter is that there is a great difference between activated carbon electrodes and the commercial electrodes used in electrochemical devices. This demonstrates the dependence of capacitance on high SSA values. When SSA is relatively large, e.g. higher than $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, specific capacitance is directly related to micro and mesoporosity properties. Whereas when the surface area is relatively low, SSA is not a reliable predictor for electrosorption capacity but rather some other properties such as electrical conductivity, fiber arrangement or wettability become also important. Accordingly, it is needed not only a high SSA but also a trade-off between micro and mesoporosity to enhance the electrochemical performance of a CDI electrode.

The principal conclusion, as it was mentioned before, is that activated carbon based electrodes stand up in comparison with the rest of the carbonaceous materials tested. Particularly, Picactif BP10 displayed the best results in terms of specific capacitance achieved. Although felts or cloths materials are more feasible to be scaled-up, their electrochemical performances are less suitable for CDI applications than the ones shown in activated carbons. Furthermore, as stated above carbon paste-based manufacturing procedures could also enhance mass-loading in terms of $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

This would allow to achieve a reasonable deionization capacity in terms of $F\text{ cm}^{-2}$. Therefore, activated carbon powders are also a reasonable choice in terms of the scalability in a short time-horizon due to the relatively simple manufacturing procedure using doctor blade or paste coating on a variety of substrates.

In the next chapter, results related to the scaling-up of these activated carbon electrodes will be shown. The size of the electrodes will be increased by a tenfold factor and they will be tested under electrolyte flowing conditions using different salt concentrations.

3.5. References

- [1] M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, and V. Presser, “Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 2296–2319, 2015.
- [2] S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, “Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 8, pp. 1388–1442, Oct. 2013.
- [3] Y. Liu, C. Nie, X. Liu, X. Xu, Z. Sun, and L. Pan, “Review on carbon-based composite materials for capacitive deionization,” *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 15205–15225, 2015.
- [4] B. Jia and W. Zhang, “Preparation and Application of Electrodes in Capacitive Deionization (CDI): a State-of-Art Review,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 64, Dec. 2016.
- [5] S. Porada, L. Weinstein, R. Dash, A. Van Der Wal, M. Bryjak, Y. Gogotsi, and P. M. Biesheuvel, “Water Desalination Using Capacitive Deionization with Microporous Carbon Electrodes,” 2012.
- [6] J. Landon, X. Gao, B. Kulengowski, J. K. Neathery, and K. Liu, “Impact of Pore Size Characteristics on the Electrosorption Capacity of Carbon Xerogel Electrodes for Capacitive Deionization,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 11, pp. A1861–A1866, Sep. 2012.
- [7] L. Han, K. G. Karthikeyan, M. A. Anderson, and K. B. Gregory, “Exploring the impact of pore size distribution on the performance of carbon electrodes for capacitive deionization,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 430, pp. 93–99, Sep. 2014.
- [8] M. E. Suss, T. F. Baumann, M. A. Worsley, K. A. Rose, T. F. Jaramillo, M. Stadermann, and J. G. Santiago, “Impedance-based study of capacitive porous carbon electrodes with hierarchical and bimodal porosity,” *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 266–273, Nov. 2013.
- [9] J. E. Dykstra, R. Zhao, P. M. Biesheuvel, and A. van der Wal, “Resistance identification and rational process design in Capacitive Deionization,” *Water Res.*, vol. 88, no. October, pp. 358–70, Jan. 2016.
- [10] Y. Qu, T. F. Baumann, J. G. Santiago, and M. Stadermann, “Characterization of Resistances of a Capacitive Deionization System,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 16, pp. 9699–9706, Aug. 2015.

- [11] F. A. AlMarzooqi, A. A. Al Ghaferi, I. Saadat, and N. Hilal, "Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review," *Desalination*, vol. 342, pp. 3–15, Jun. 2014.
- [12] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "A short review of activated carbon assisted electrosorption process: An overview, current stage and future prospects," *J. Hazard. Mater.*, vol. 170, no. 2–3, pp. 552–559, Oct. 2009.
- [13] J. J. Vilatela and R. Marcilla, "Tough electrodes : carbon nanotube fibers as the ultimate current collectors / active material for energy management devices," 2015.
- [14] M. Zhi, C. Xiang, J. Li, M. Li, and N. Wu, "Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review," *Nanoscale*, pp. 72–88, 2013.
- [15] C. H. Hou and C. Y. Huang, "A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization," *Desalination*, vol. 314, pp. 124–129, Apr. 2013.
- [16] J.-H. Choi, "Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 70, no. 3, pp. 362–366, Jan. 2010.
- [17] L. Zou, G. Morris, and D. Qi, "Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water," *Desalination*, vol. 225, no. 1–3, pp. 329–340, May 2008.
- [18] H. Shi, "Activated carbons and double layer capacitance," *Electrochim. Acta*, vol. 41, pp. 1633–1639, 1996.
- [19] A. Burke, "Ultracapacitors : why , how , and where is the technology," 2000.
- [20] Z. Huang, M. Wang, L. Wang, and F. Kang, "Relation between the Charge Efficiency of Activated Carbon Fiber and Its Desalination Performance," 2012.
- [21] J. Liu, S. Wang, J. Yang, J. Liao, M. Lu, H. Pan, and L. An, "ZnCl₂ activated electrospun carbon nanofiber for capacitive desalination," *Desalination*, vol. 344, pp. 446–453, Jul. 2014.
- [22] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, and J. Clarke, "Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation," *Appl. Energy*, vol. 137, pp. 511–536, Oct. 2014.
- [23] M. Conte, "Supercapacitors Technical Requirements for New Applications," *Fuel Cells*, vol. 10, no. 5, pp. 806–818, Oct. 2010.

- [24] J. J. Wouters, M. I. Tejedor-Tejedor, J. J. Lado, R. Perez-Roa, and M. a. Anderson, "Influence of Metal Oxide Coatings on the Microstructural and Electrochemical Properties of Different Carbon Materials," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 13, pp. A2733–A2744, Oct. 2016.
- [25] J. J. Wouters, J. J. Lado, M. I. Tejedor-Tejedor, R. Perez-Roa, and M. a. Anderson, "Carbon fiber sheets coated with thin-films of SiO₂ and γ -Al₂O₃ as electrodes in capacitive deionization: Relationship between properties of the oxide films and electrode performance," *Electrochim. Acta*, vol. 112, pp. 763–773, Dec. 2013.
- [26] J. J. Lado, J. J. Wouters, M. I. Tejedor-Tejedor, M. a. Anderson, and E. Garcia-Calvo, "Asymmetric Capacitive Deionization Utilizing Low Surface Area Carbon Electrodes Coated with Nanoporous Thin-Films of Al₂O₃ and SiO₂," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 8, pp. E71–E78, May 2013.
- [27] M. A. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 12, pp. 3845–3856, Apr. 2010.
- [28] C. Kim, J. Lee, S. Kim, and J. Yoon, "TiO₂ sol–gel spray method for carbon electrode fabrication to enhance desalination efficiency of capacitive deionization," *Desalination*, vol. 342, pp. 70–74, Jun. 2014.
- [29] F. Cœuret, E. Oliveira Vilar, and E. Bezerra Cavalcanti, "Carbon fibre cloth as an electrode material : electrical conductivity and mass transfer," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, pp. 1175–1182, 2002.
- [30] K. Persson, V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, Y. Hinuma, M. Ying Shirley, A. van der Ven, V. Srinivasan, R. Kostecki, and G. Ceder, "Lithium Diffusion in Graphitic Carbon," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 8, pp. 1176–1180, 2010.
- [31] Y.-L. Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, "Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis," *Science (80-.)*, vol. 304, no. 5668, pp. 276–278, 2004.
- [32] E. Senokos, V. Reguero, J. Palma, J. Vilatela, and R. MARCILLA, "Macroscopic Fibres of CNTs as Electrodes for Multifunctional Electric Double Layer Capacitors: from Quantum Capacitance to Device Performance," *Nanoscale*, vol. 8, no. 6, pp. 3620–3628, 2016.
- [33] L. Chu, M. I. Tejdor-Tejedor, and M. A. Anderson, "Particulate sol-gel route for microporous silica gels," *Microporous Mater.*, vol. 8, no. 96, pp. 207–213, 1997.

- [34] F. S. Schultz and M. A. Anderson, "Effects of Surface Adsorption and Confinement on the Photochemical Selectivity of Previtamin D 3 Adsorbed within Porous Sol - Gel Derived Alumina," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 21, pp. 4933–4940, 1999.
- [35] J. J. Wouters, J. J. Lado, M. I. Tejedor-Tejedor, and M. A. Anderson, "Low Surface Area Carbon Fiber Electrodes Coated with Nanoporous Thin-Films of γ -Al₂O₃ and SiO₂: Relationship between Coating Conditions, Microstructure and Double Layer Capacitance," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 8, pp. A1374–A1382, Jul. 2012.
- [36] S. Vaquero, R. Díaz, M. Anderson, J. Palma, and R. Marcilla, "Insights into the influence of pore size distribution and surface functionalities in the behaviour of carbon supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 86, pp. 241–247, Dec. 2012.
- [37] J. H. Chae and G. Z. Chen, "1.9 V aqueous carbon–carbon supercapacitors with unequal electrode capacitances," *Electrochim. Acta*, vol. 86, pp. 248–254, Dec. 2012.
- [38] C. Tsouris, R. Mayes, J. Kiggans, K. Sharma, S. Yiacoumi, D. Depaoli, and S. Dai, "Mesoporous Carbon for Capacitive Deionization of Saline Water," pp. 10243–10249, 2011.
- [39] K. C. Leonard, W. E. Suyama, and M. A. Anderson, "Electrochimica Acta Improvement of electrochemical capacitor electrodes using SiO₂ nanoparticles," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 27, pp. 10137–10144, 2011.
- [40] B. E. Conway and W. G. Pell, "Power limitations of supercapacitor operation associated with resistance and capacitance distribution in porous electrode devices," vol. 105, pp. 169–181, 2002.
- [41] J. Gonzalez-García, P. Bonete, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz, and R. Torregrosa-Maciá, "Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, pp. 419–426, 1999.

3ª Parte

**Dispositivos Experimentales de CDI
Celdas de Flujo
&
Prototipo de Desionizador**

Introducción

Para la implementación de la desionización capacitiva como tecnología competitiva el tratamiento de aguas con contenido iónico ya sean aguas salinas, residuales o de procesos industriales, es necesario no solo profundizar en el estudio de materiales innovadores a nivel de electroquímica fundamental en celdas estáticas, sino también es imprescindible estudiar la viabilidad del uso de dichos materiales en condiciones de recirculación de la disolución a tratar.

En la 2ª parte de esta memoria se ha mostrado la evaluación de distintos materiales para su aplicación como electrodos de CDI. En dicho estudio se caracterizaron las propiedades electroquímicas y texturales de diferentes materiales y se seleccionaron los carbones activados como aquellos que presentan el mejor compromiso en prestaciones en términos de capacitancia específica. La capacitancia, al ser la propiedad de un electrodo definida como la cantidad de carga por unidad de voltaje que dicho electrodo es capaz de almacenar, es un indicativo de la posibilidad de utilización de los mismos para realizar la electrosorción de iones: a mayor capacitancia es de esperar que se obtengan mejores prestaciones en términos de desionización capacitiva. La determinación de la capacitancia es necesaria para llevar a cabo la selección preliminar de materiales prometedores para su aplicación en desionización capacitiva en escala de celda Swagelok® en base a una caracterización electroquímica fundamental. No obstante, se debe tener en cuenta también que, dependiendo de las condiciones dinámicas de recirculación así como del diseño del dispositivo, la cantidad de iones adsorbidos y el grado de desionización pueden verse comprometidos y no corresponderse con las estimaciones realizadas en base a la capacitancia obtenida previamente en celdas estáticas a menor escala.

Habiendo concluido que los carbones activados se perfilan como los materiales más prometedores para fabricar electrodos de CDI, en esta 3ª parte se ha llevado a cabo la evaluación de dispositivos de CDI en los que se ha aumentado el tamaño de los electrodos, pasando de 0.785 cm^2 a 10 cm^2 . Además, se han ensamblado distintas celdas de flujo tipo filtro-prensa y se ha implementado en el sistema la recirculación de disoluciones con distintos contenidos salinos.

Un aspecto importante que debe tenerse en cuenta en las etapas de escalado de dispositivos tipo filtro-prensa es el diseño de los electrodos y su posterior disposición en la celda. Por otro lado, no sólo hay que tener en cuenta el electrodo en sí, sino también parámetros como el espaciado entre electrodos, el tipo de contacto entre el sustrato y el electrodo o la distribución del electrolito entre los electrodos. Por lo tanto, a la hora de llevar a cabo el escalado de un reactor electroquímico hay que tener en cuenta factores de igualdad y equivalencia en términos de

similitud eléctrica (voltaje y densidad de corriente), geométrica, cinemática (de distribución del flujo entre los electrodos) y térmica (por el posible impacto del efecto Joule en el escalado).

Con el objetivo de mantener un buen rendimiento en las prestaciones de desionización, se ha seguido el criterio de intentar mantener el espacio interelectródico (1 mm) entre celda Swagelok® y la celda de flujo utilizada en este capítulo: en la primera el espacio entre los electrodos estaba determinado por el separador de fibra de vidrio empapado en el electrolito mientras que en la segunda el espacio entre los electrodos depende del grosor del compartimento del distribuidor de flujo. De manera que, al no aumentar esta variable de diseño, se evita que se incremente la caída de voltaje y, como consecuencia el empeoramiento de las prestaciones energéticas que pueden afectar a las de desionización. No obstante, se ha cambiado la geometría del electrodo pasando de circular a dimensiones rectangulares. Se ha decidido realizar este cambio en previsión a futuros escalados tomando como punto de partida los resultados obtenidos en las celdas de flujo estudiadas en esta 3ª Parte. Específicamente, para la elección del reactor de electrodos planos de tipo filtro-prensa se han tenido en cuenta las siguientes consideraciones:

- *Relación superficie-volumen.* Por lo general interesa maximizar la relación entre la superficie del electrodo y el volumen, pues los fenómenos de electroadsorción transcurren en el electrodo, y en la interfase electrodo-disolución.
- *Minimización de la distancia interelectródica* para reducir las pérdidas óhmicas y al mismo tiempo favorecer una buena distribución de flujo sobre la superficie electródica, minimizando las corrientes de fuga y favoreciendo el transporte de los iones hacia los poros de los electrodos.
- *Facilidad de escalado y asociación de celdas;* cierre y control del conjunto. Especialmente relevante es el control de las variables eléctricas, que condicionan el proceso tanto desde el punto de vista de la adsorción/desorción de iones como de la parte del almacenamiento y recuperación de la energía.

Las dimensiones de los electrodos de la celda de flujo, 10 cm², permiten evaluar una prueba de concepto mediante el establecimiento de condiciones de ensayo dinámicas en dispositivos de CDI que sirve como base para la identificación de posibles aspectos operacionales críticos en posteriores etapas de escalado. Para finalizar esta 3ª Parte, teniendo en cuenta los resultados de desionización en las celdas de flujo, se ha llevado a cabo un escalado a 300 cm² de área geométrica de electrodo y manteniendo la geometría rectangular de los mismos.

Para la evaluación electroquímica de la desionización capacitiva en celdas de flujo y prototipos tipo filtro-prensa se deben tener en cuenta y establecer los siguientes tipos de condiciones:

- Condiciones operacionales en el ensamblado de dispositivos de desionización.
- Configuraciones de circulación de electrolito en el dispositivo y posibles diseños de los mismos.
- Conexión eléctrica en serie o paralelo para más de un compartimento.
- Condiciones eléctricas de los procesos de desionización y regeneración.
- Pulsos a voltaje constante.
- Pulsos a corriente constante.

En la 1ª Parte de esta tesis, se desarrollaron en detalle las consideraciones relacionadas con las condiciones anteriores. En este apartado se van a indicar las condiciones establecidas en el desarrollo experimental de los capítulos incluidos en esta 3ª Parte.

Las características en términos operacionales y de diseño de los distintos dispositivos de desionización capacitiva están relacionadas, en primer lugar, con cómo se establecen las condiciones de circulación del electrolito en el sistema. Estas condiciones fluidodinámicas se vinculan de forma directa con el diseño y las distintas configuraciones de los elementos que componen la celda de desionización. Los tipos de diseños de celdas de desionización capacitiva se clasifican en función de cómo se establece la circulación del electrolito en el sistema (Ver Capítulo 1. Introducción).

En esta 3ª Parte, se ensamblaron dispositivos de CDI tipo filtro-prensa en las que el electrolito con contenido salino fluye entre los electrodos. Y en aquellas celdas con más de un compartimento (un compartimento consta de una pareja de electrodos, uno polarizado de forma positiva y el otro negativa), la distribución hidráulica entre las mismas se configuró en paralelo con el objetivo de mantener la misma circulación del electrolito entre cada uno de los electrodos.

En segundo lugar, una vez establecido el diseño del sistema, si el dispositivo está configurado con varios compartimentos se debe decidir qué tipo de conexión eléctrica se va a implementar en dicho desionizador. Como se detalló en el Capítulo 1. Introducción, realizar la conexión eléctrica en serie o en paralelo en un dispositivo electroquímico puede tener impacto en la resistencia eléctrica del sistema y en su capacidad de adsorción. En el caso de la desionización capacitiva, como el objetivo es aumentar la cantidad de iones desionizados, al conectar los compartimentos que forman la celda en paralelo se consigue que la capacitancia total del sistema se incremente siendo la suma de los compartimentos individuales y que la resistencia se reduzca, siendo el recíproco de la suma de los inversos de las resistencias individuales.

Respecto de la selección de las condiciones eléctricas en las que se puede realizar la desionización, hay principalmente dos alternativas: trabajar a voltaje o a corriente constante. El operar a corriente constante supone una serie de ventajas respecto de establecer el voltaje donde

destacan el mejor control de la corriente que circula a través de los electrodos, que puede afectar a las reacciones que tengan lugar en los mismos, el mayor ratio de recuperación de agua así como la producción continua de agua desionizada. Para la realización de los ensayos en esta parte, se han aplicado condiciones de corriente constante.

Los resultados de la 3ª Parte, se han dividido en dos capítulos. En el Capítulo 4 se van a evaluar las prestaciones a corriente constante en celdas de flujo basadas en electrodos usando como colector de corriente titanio. En dichos dispositivos se ha evaluado la influencia del contenido de iones en la disolución a tratar y la variación de las condiciones eléctricas. A continuación, se ha estudiado la influencia del caudal de circulación de electrolito y el voltaje aplicado entre los electrodos y, además, con el objetivo de ver cómo influyen las propiedades texturales en función de las condiciones de operación (eléctricas y fluidodinámicas), se ha ensamblado y evaluado una celda de flujo equivalente basada en electrodos cuyo material activo era el carbón activado YP80F que presenta unas características texturales similares al Picatif BP10 en términos de conductividad y superficie específica pero un mayor contenido en microporos (ver Chapter 3). En el apartado 4.3, se presentan los resultados asociados a una celda de flujo con electrodos de carbón activado Picatif BP10 sobre un substrato de grafito expandido en la que se estudia la modificación de la densidad de corriente empleada tanto en la carga como en la descarga.

Por último, en el Capítulo 5 se muestran los resultados de la operación de un Módulo de Desionización Capacitiva en los que se utilizan electrodos de mayor tamaño conformado con carbón activado Picatif BP10 sobre un colector de corriente de grafito expandido ensamblado en un prototipo de 10 celdas. Los resultados de este prototipo servirán de base para llevar a cabo una evaluación de posibles nichos de mercado de la desionización capacitiva en función de los costes de operación y costes de capital que implicaría.

El objetivo principal de este apartado consiste en profundizar en el conocimiento de la capacidad de desionización de los materiales más prometedores estudiados anteriormente, adaptándolos a un reactor de flujo a una escala que proporcione información fiable y suficiente para el diseño del sistema a nivel industrial, incorporando la disolución a desalinizar, distribuidores de flujo y los electrodos, además de los elementos necesarios para su correcto funcionamiento (bombas, sensores, etc.), con la finalidad de determinar el grado de desionización en este tipo de dispositivos en sus condiciones operativas habituales.

Para alcanzar este objetivo principal, se plantean los siguientes objetivos específicos:

- Definición de ensayos de desionización capacitiva en celda de flujo a nivel de laboratorio.
- Preparación de electrodos de mayor tamaño 10 y 300 cm², evaluación del comportamiento electroquímico de los electrodos en procesos de electroadsorción en condiciones de operación de flujo e identificación de las variables de operación críticas.

- Optimización de protocolos de medida de los parámetros de control del proceso (conductividad, pH y concentración de iones).
- Determinación de la eficiencia energética del sistema en base a la correlación entre los parámetros eléctricos y el cambio de salinidad de la disolución.

Para la consecución de dichos objetivos se llevaron a cabo distintas actividades como son el ensamblado de los dispositivos experimentales y la definición de los principales parámetros eléctricos y químicos utilizados en la evaluación de la CDI. A continuación, se recogen los procedimientos asociados a dichas actividades junto con las especificaciones de los electrodos utilizados y las variables electroquímicas establecidas evaluadas en este capítulo.

Metodología

La metodología experimental de esta 3ª Parte se divide en tres apartados principales:

- Fabricación de electrodos de 10 y 300 cm².
- Técnicas y parámetros de caracterización electroquímica de dispositivos de CDI.
- Descripción del dispositivo experimental y definición de las condiciones experimentales.

A continuación se describen en detalle las secciones anteriores.

a) Fabricación de Electrodos

El carbón activado Picatif BP10 fue el material de electrodo cuyas propiedades electroquímicas destacaron frente al resto de electrodos caracterizados en el Capítulo 3. Además, su fácil síntesis y posterior manipulación para conformar electrodos (ya sea en formato de tinta o de pasta) hacen de este carbón activado un material idóneo para realizar el estudio de dispositivos de desionización capacitiva.

Como se ha comentado anteriormente, se han realizado experimentos a dos niveles: en celda de flujo de laboratorio en condiciones dinámicas y finalmente en un desionizador a escala de prototipo. El tamaño de los electrodos utilizados en celda de flujo es de 10 cm². Esta superficie corresponde al área geométrica de dichos electrodos que va a estar expuesta al electrolito. En este tamaño también se han fabricado electrodos basados en el carbón activado YP80F con el objetivo de realizar una comparación entre distintos carbones activados en condiciones de recirculación de electrolito.

Para la fabricación de los electrodos de esta 3ª Parte se ha seguido el procedimiento descrito anteriormente en la metodología del Capítulo 3 con ligeras modificaciones para conseguir las especificaciones finales requeridas por la celda de flujo y el prototipo utilizados en este estudio.

La celda de flujo utilizada es de placas paralelas y consta de juntas de plástico que permiten asegurar la estanqueidad del sistema y distribuidores de flujo para facilitar un adecuado paso de líquido entre los electrodos, ambos componentes adaptados a los electrodos preparados. La Figura III. 1 muestra las dimensiones de los electrodos fabricados de acuerdo con la junta asociada a la celda.

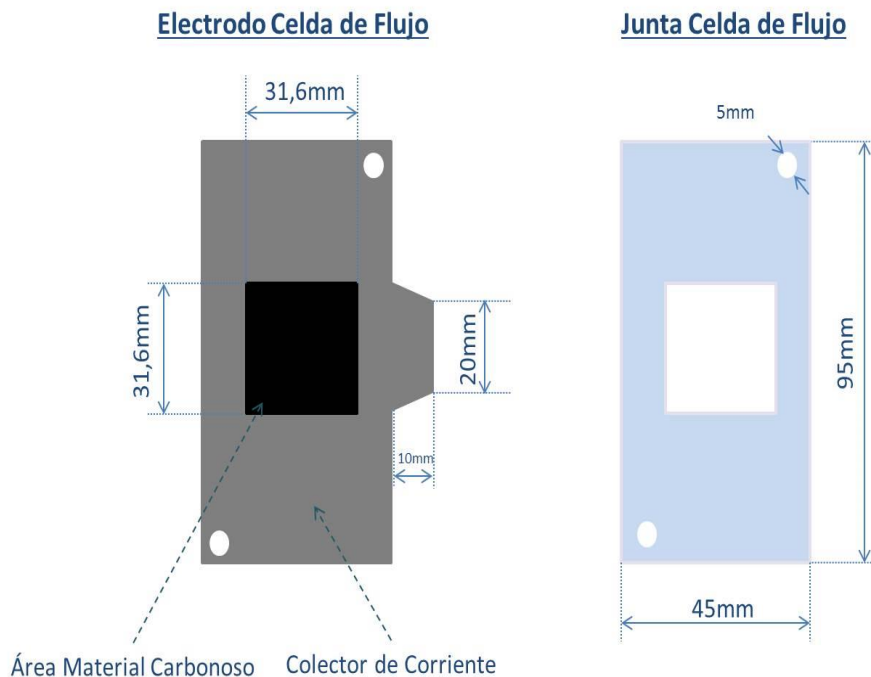


Figura III. 1. Esquema electrodo 10 cm² y junta para celda de flujo.

En el apartado *Dispositivos Experimentales & Condiciones de Operación* se incluyen de forma más detallada las características de las celdas utilizadas usando distintos electrodos. En este apartado se describen específicamente los electrodos fabricados.

En el caso de electrodos preparados a partir de tintas de carbón, las proporciones de los principales componentes: carbón activado, negro de humo y aglomerante (80:10:10) se mantienen pero el área de titanio en lámina sobre la que se deposita la misma es mayor con el objetivo de reemplazar el paso en el que se cortan electrodos de 1 cm² por la obtención de electrodos con las dimensiones y forma final del electrodo, incluyendo el titanio. Por lo tanto, una vez aplicada la tinta sobre el titanio en lámina (100 mm x 300 mm) y llevado a cabo el secado, se obtiene un substrato con las dimensiones anteriores completamente recubierto por el material carbonoso. El área expuesta de material activo, se ajusta a 10 cm². El carbón activado queda adherido formando una fina capa sobre el titanio. El resultado final se muestra en la Figura III. 2-Izqda.

En cuanto a los electrodos basados en carbón conformado como pasta y depositado sobre malla de titanio, la diferencia respecto del procedimiento incluido en capítulos anteriores es que, una vez fabricados estos electrodos, resulta necesario incluir un soporte de titanio adicional sobre el cual se fijan colocando un adhesivo aislante para evitar que se filtre el electrolito entre el electrodo con

mallas y el colector en lámina. Por ello, dicha malla se ha cortado previamente con unas dimensiones de 12 cm^2 de área geométrica. De esta manera, el área final expuesta al electrolito es de 10 cm^2 .

En la Figura III. 2-Dcha. se muestra el electrodo conformado con sustrato de titanio en lámina con carbón en pasta. El objetivo de la fabricación de electrodos cuyo colector de corriente fuera malla de titanio fue poder aumentar la carga másica sobre un soporte metálico.

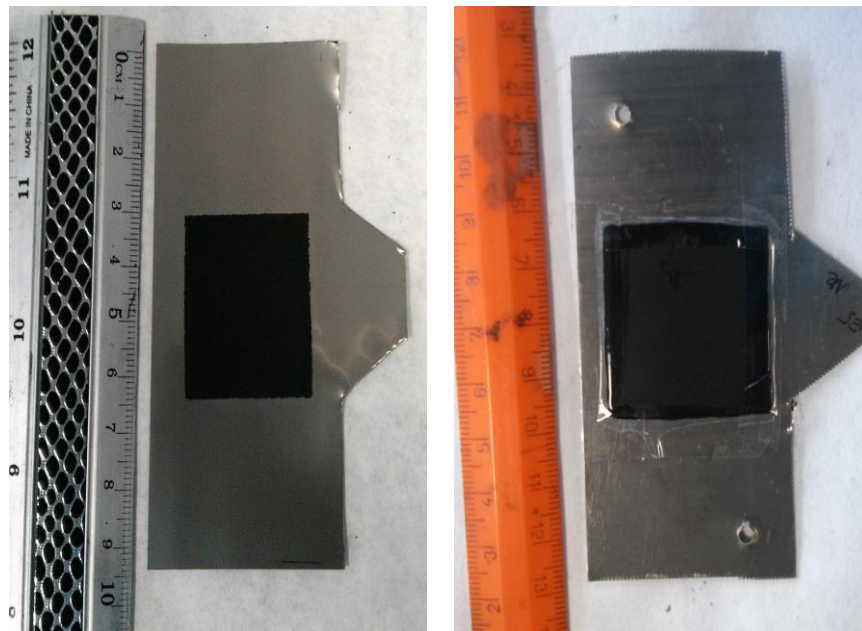


Figura III. 2. Esquema electrodos basados en tinta de carbón (Izqda.) y pasta de carbón sobre malla de titanio (Dcha.).

También se fabricaron pastas de carbón activado soportado directamente sobre un sustrato de grafito expandido como colector de corriente, sin la necesidad de incorporar un soporte metálico. En estos electrodos el contacto entre el carbón activado y el colector de corriente se realiza por la presión que ejercen los distintos componentes (juntas de sellado y distribuidores de flujo) dentro de la celda de flujo. En el estudio realizado por Qu et al. se destacan las mejoras al fabricar electrodos en los que se usaba una resina epoxi de plata para asegurar un buen contacto eléctrico entre el carbón y el sustrato [1]. Sin embargo, el principal problema es que dichas resinas de plata en medios que contienen iones cloruros pueden degradarse al tener tendencia a formar AgCl . Esta es la razón por la que no se ha considerado el uso de un pegamento conductor para la fabricación de estos electrodos si no que se ha omitido el paso en el que se deposita la pasta sobre el colector y se han mantenido los pasos iniciales del procedimiento habitual pero con mayores

cantidades con el objetivo de conseguir un área geométrica final de aproximadamente 100 cm^2 de la cual se recortarán electrodos.

Una vez realizada la mezcla vigorosa de los distintos compuestos, se hace pasar la pasta, contenida entre dos placas rígidas de PVC, entre los rodillos de una prensa de rodillos (Polymetal.P.O.Box 694 modelo JSVE-80). La distancia entre los rodillos se ha calibrado previamente para obtener 1 mm de espesor en toda el área de pasta obtenida. Posteriormente se realiza el curado de la pasta a 140°C durante 4 h a vacío. Por último se ajustan las dimensiones de los electrodos usando una plantilla de aproximadamente 12 cm^2 para asegurar que no haya filtraciones durante la recirculación entre la pasta y las juntas, y que el área expuesta al electrolito sea de 10 cm^2 .

A modo de resumen, en la Tabla III. 1 se muestran los electrodos que se han fabricado para evaluar sus prestaciones en desionización capacitiva en un sistema experimental de celda de flujo.

Tabla III. 1. Electrodos ensayados en dispositivos tipo filtro-prensa.

Referencia	Carbón Activado (Conformado)	Colector Corriente	Carga Másica Espesor [§]	Observaciones Colector
Pica_Tinta_Ti_Lámina	Picactif BP10 (Tinta)	Titanio Lámina	$1,5 \pm 0,5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ $50 \pm 5 \mu\text{m}$	Una pieza Titanio en lámina
Pica_CP*_Ti_Malla	Picactif BP10 (CP)	Titanio Malla	$25 \pm 1 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ $274 \pm 34 \mu\text{m}$	Dos piezas Malla Lámina de Titanio
YP80F_CP_Ti_Malla	YP80F (CP)	Titanio Malla	$22 \pm 2 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ $250 \pm 26 \mu\text{m}$	Dos piezas Malla Lámina de Titanio
Pica_CP_GE**	Picactif BP10 (CP)	Grafito Expandido	$26 \pm 3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ $800 \pm 35 \mu\text{m}$	Una pieza GE

[§]Espesor, sin tener en cuenta el colector de corriente.*electrodos de Pasta de Carbón, CP, del inglés, *Carbon Paste* **GE, Grafito Expandido

Las cargas másicas y los espesores de los electrodos se ajustaron de manera que fueran lo más parecidos posibles a los de los electrodos equivalentes estudiados en celda Swagelok[®]. Respecto a los electrodos Pica_CP*_Ti_Malla y YP80F_CP_Ti_Malla, se fabricaron de manera que tuvieran la misma carga másica y espesor de pasta de carbón para que la comparación entre las

celdas ensambladas con estos electrodos fuera lo más coherente posible. Teniendo en cuenta que el espesor de la malla de titanio es de $600 \pm 5 \mu\text{m}$, los espesores de electrodo total son $874 \mu\text{m}$ y $850 \mu\text{m}$ para el Picatif BP10 y para el YP80F respectivamente. Por último, en los electrodos basados en pasta de Picatif BP10 fabricados sin colector de titanio en malla, se aumentó su espesor de manera que fuera equivalente al espesor total (incluyendo el titanio en malla) conseguido en los electrodos anteriores y evaluar el efecto del reemplazo de la malla de titanio. Considerando que el espesor puede afectar a los ratios de adsorción de sales [2]–[4].

Con la intención de llevar a cabo la prueba de concepto, se han fabricado electrodos de pasta de carbón activado Picatif BP10 que depositados sobre colectores de corriente de grafito expandido permiten disponer de un área geométrica de 300 cm^2 ($15 \times 20 \text{ cm}$) para ensamblar varias celdas y conformar así un reactor de flujo prototipo de escala pre-industrial para evaluar las prestaciones del sistema en unas condiciones que permitan estimar el funcionamiento de la desionización capacitiva en una aplicación real.

Para la preparación de estos electrodos se ha empleado una prensa de rodillos Polymetal.P.O.Box 694 modelo JSVE-80. Una vez prensados los electrodos y establecidas las dimensiones de los mismos, se ha llevado a cabo el secado en horno de vacío a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ para evaporar el disolvente utilizado (para más detalles ver Capítulo 3). En la Figura III. 3 se muestra una imagen de la prensa de rodillos así como una serie de electrodos de pasta de carbón Picatif BP10 de 300 cm^2 .



Figura III. 3. Prensa de rodillos y electrodos de 300 cm^2 de Picatif BP10 en pasta.

A continuación, la pasta de carbón se dispone sobre un sustrato de grafito expandido. En la Figura III. 4 se muestran los esquemas de las dimensiones de los electrodos empleados con las juntas y marcos que se han utilizado para ensamblar el dispositivo final.

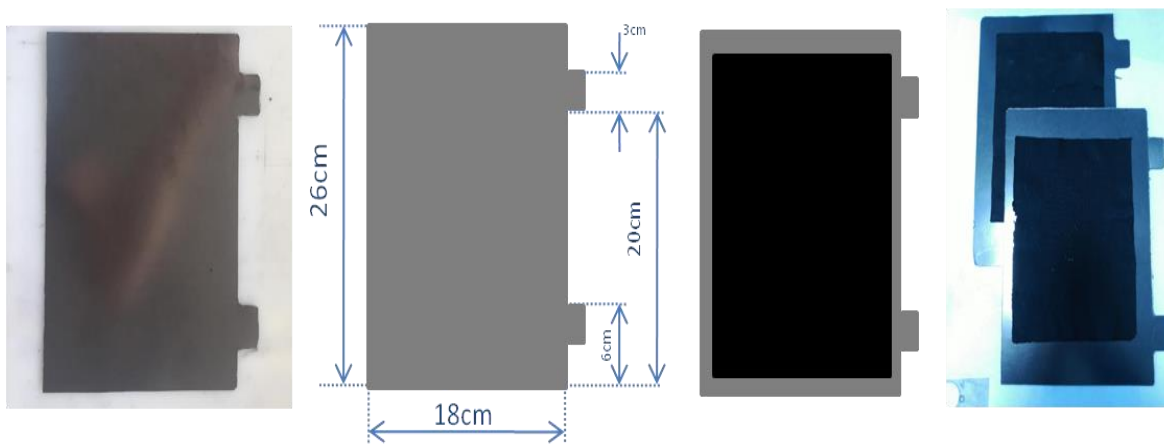


Figura III. 4. Imágenes y esquemas de los electrodos de 300 cm²: colector de corriente grafito expandido y electrodo con pasta de Picatif BP10.

El prototipo utilizado para la prueba de concepto se ensambló con 10 compartimentos, apilando 11 colectores de corriente de grafito expandido y 20 electrodos de pasta de Picatif BP10 de 300 cm².

Nota: las especificaciones como proveedores y características de los materiales utilizados en la fabricación de los electrodos en este capítulo han sido las mismas que las incluidas en los capítulos anteriores. Se ha decidido incluir únicamente las relacionadas con nuevos materiales o equipos utilizados de forma exclusiva en la parte experimental de esta 3ª Parte.

b) Técnicas y Parámetros de Caracterización de Dispositivos de CDI.

A continuación se describe la metodología aplicada para llevar a cabo la caracterización electroquímica y de diseño de los dispositivos de CDI empleados en esta 3ª Parte de la tesis.

Generalmente, el análisis de las prestaciones de dispositivos de desionización capacitiva en la literatura científica se basa en la capacidad de retención de iones en los electrodos [5], debido esencialmente a la baja salinidad de las soluciones a desionizar. Sin embargo, en este trabajo se pretende hacer especial énfasis en la eficiencia energética del sistema y en el aprovechamiento de

la energía consumida en la desionización de soluciones con relativamente alta salinidad. Por esta razón, la caracterización electroquímica se ha dividido en tres partes.

En primer lugar, se han definido las principales figuras de mérito basadas en el análisis eléctrico del dispositivo así como las técnicas utilizadas en la realización de los experimentos. A continuación, se han detallado los parámetros de desionización capacitiva relacionados con la medida directa de la cantidad de sal retenida. Finalmente, se han incluido los parámetros que relacionan las variables eléctricas con las químicas.

Análisis Eléctrico

La principal técnica electroquímica utilizada ha sido la carga-descarga galvanostática (cronopotenciometría). Dicha técnica se fundamenta en establecer una densidad de corriente constante en cada etapa de manera que se obtiene una respuesta en tensión hasta un límite fijado previamente. Durante este proceso los iones presentes en el electrolito migran hacia la superficie del electrodo polarizado con el signo opuesto a la carga de dichos iones, de esta forma se produce la acumulación de carga de manera electrostática. Al aplicar una densidad de corriente negativa, se invierten los fenómenos produciendo la descarga del sistema y el voltaje se reduce de forma progresiva hasta un valor límite que también se ha debido fijar previamente. Los iones que han sido adsorbidos, al cambiar la fuerza impulsora, se desorben liberando la energía que había sido almacenada en la etapa anterior. El tiempo en el que transcurren las etapas de carga y de descarga no tiene por qué ser el mismo incluso en condiciones donde la intensidad aplicada y la diferencia de voltaje sean iguales. Este comportamiento podría ser indicativo de diferentes mecanismos en la adsorción y desorción de iones [6].

En la Figura III. 5, se ha esquematizado la representación gráfica de este tipo de ensayos denominada cronopotenciograma. Además se han destacado ciertos valores de voltaje y densidad de corriente que se utilizan a la hora evaluar esta técnica como se explicará en los siguientes párrafos.

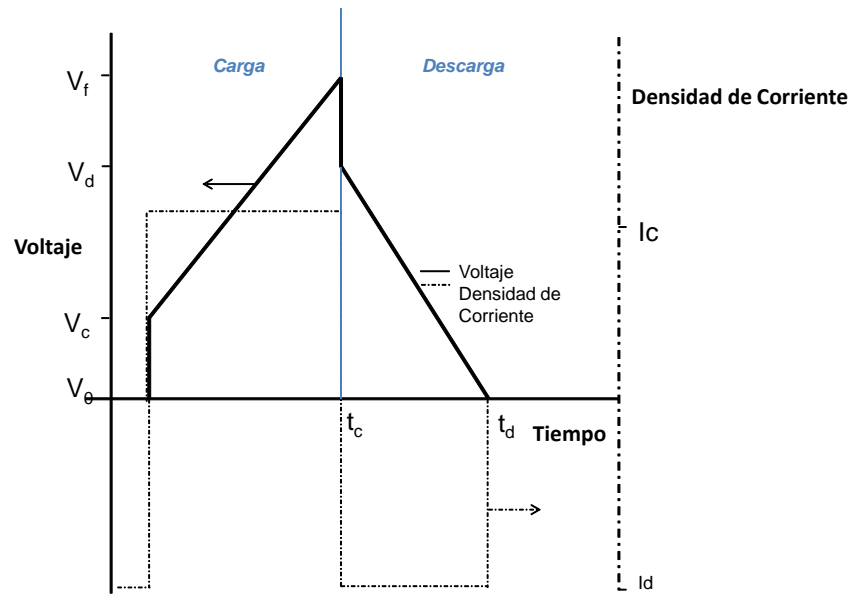


Figura III. 5. Cronopotenciograma de un supercondensador.

En supercondensadores, donde la acumulación de cargas se realiza mediante la formación de la doble-capa, la respuesta del voltaje a la aplicación de una corriente de potencial es lineal. Desviaciones de la linealidad pondrían de manifiesto mecanismos resistivos y/o faradáicos o bien una distribución del potencial en los electrodos no uniforme.

Al inicio de la carga y de la descarga se puede observar un aumento y una caída instantánea en el voltaje respectivamente. Esta variación al inicio de cada etapa se corresponde con la resistencia que presentan los iones al movimiento hacia y desde los electrodos, así como a la formación de la interfase entre el electrodo y el electrolito. Esta resistencia se denomina ESR (ESR, de sus siglas en inglés Equivalent Series Resistance) y se obtiene aplicando la Ley de Ohm. Valores bajos de ESR indican que la corriente aplicada se invierte principalmente en la formación de la doble-capa electroquímica y no en fenómenos resistivos [1],[7]. La composición del electrolito empleado en los supercondensadores juega un papel importante en el comportamiento electroquímico de manera que, cuando estas disoluciones tienen elevado contenido iónico, se favorece el movimiento de las cargas hacia los electrodos y se minimizan estas resistencias, si bien en desionización capacitiva las características del electrolito vienen determinadas por las propiedades del líquido a tratar; por ejemplo si se trata de aguas de bajo contenido de iones como el agua de río la solución presentará elevada resistividad, mientras que con aguas salobres o agua de mar la conductividad iónica del líquido a tratar será elevada.

Los valores de ESR en las etapas de carga (ESR_c) y descarga (ESR_d) se pueden obtener aplicando la Ley de Ohm según las siguientes ecuaciones:

$$ESR_c(\Omega) = \frac{\Delta V_{ohm,carga}}{\Delta I} = \frac{(V_c - V_0)}{I_c + I_d} \quad (III.1)$$

$$ESR_d(\Omega) = \frac{\Delta V_{ohm,descarga}}{\Delta I} = \frac{(V_f - V_d)}{I_d + I_c} \quad (III.2)$$

Donde $\Delta V_{ohm, carga}$ (V), es la diferencia de voltaje en la etapa de carga asociada a la caída óhmica. Se calcula mediante la diferencia entre el voltaje máximo alcanzado puntualmente, V_c y el voltaje de partida, V_0 . $\Delta V_{ohm,descarga}$ (V), es la diferencia de voltaje en la etapa de descarga asociada a la caída óhmica. Se calcula mediante la diferencia entre el voltaje final de la etapa de carga, V_f y el voltaje tras el cual la evolución del mismo es progresiva, V_d . ΔI (A), es la intensidad que se aplica al sistema en el momento de la carga o de la descarga y I_c , I_d (A), hacen referencia a las corrientes aplicadas en la carga y en la descarga. Los valores de ESR se suelen expresar en relación a la superficie del electrodo en términos de $k\Omega \cdot cm^2$.

Además, a partir de los ensayos de carga y descarga se pueden calcular los valores de capacitancia del dispositivo de CDI. Sin embargo, para poder realizar la comparación entre las prestaciones de capacitancia obtenidas por voltametría cíclica en celda Swagelok® y los de carga-descarga en reactor filtro prensa, se debe calcular la capacitancia asociada a un electrodo de dicho dispositivo. Teniendo en cuenta que cada interfase electrodo-electrolito es equivalente a un condensador, la celda puede considerarse como dos condensadores conectados en serie (Figura III. 6). La capacitancia total, C_T , ya sea de la etapa de carga o de descarga, vendría descrita por la siguiente ecuación:

$$C_T = \frac{1}{\frac{1}{C^+} + \frac{1}{C^-}} \quad (III.3)$$

Donde C^+ , C^- (F), hacen referencia a las capacitancias correspondientes a los electrodos positivos y negativos respectivamente.

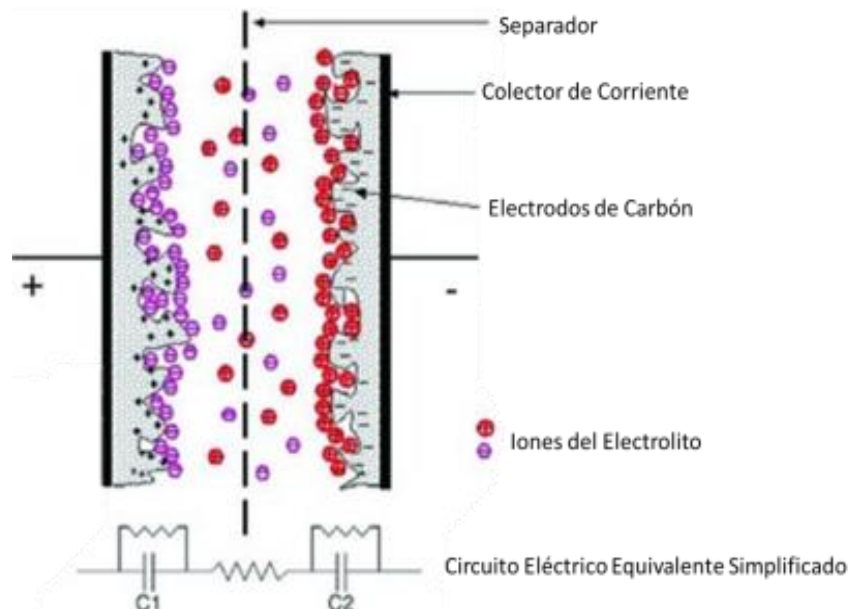


Figura III. 6. Representación de un supercondensador cargado.

Al tratarse de un sistema simétrico donde los electrodos positivos y negativos son iguales, las capacitancias deben ser equivalentes.

$$C^+ = C^- = C_i \quad (\text{III.4})$$

Donde C_i es la capacitancia de un electrodo cualquiera. El valor de capacitancia se debe expresar de forma específica ya sea dividiendo entre la masa del sistema, la del electrodo o de material activo o expresada en función del área geométrica del electrodo.

Aplicando esta equivalencia a la ecuación III.3, despejando el valor de C_i y dividiéndolo entre la masa total de material activado entre dos se obtiene la capacitancia específica de un electrodo:

$$C_i (\text{F} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{2 \cdot C_T}{m_i} = \frac{2 \cdot C_T}{m_T/2} = \frac{4 \cdot C_T}{m_T} \quad (\text{III.5})$$

Donde m_i y m_T (g) corresponden a las masas de un electrodo y la total del sistema respectivamente.

Dependiendo de la etapa a partir de la cual se quiera calcular la capacitancia del sistema, C_T se obtiene a partir de las pendientes del cronopotenciograma.

$$C_c(F) = \frac{dq_c}{dV_c} = \frac{I_c \cdot dt_c}{dV_c} = I_c \cdot \frac{1}{pte_c} \quad (III.6)$$

$$C_d(F) = \frac{dq_d}{dV_d} = \frac{I_d \cdot dt_d}{dV_d} = I_d \cdot \frac{1}{pte_d} \quad (III.7)$$

Donde q_c , $q_d(C)$, se corresponden con cargas acumuladas o descargadas, respectivamente. I_c , $I_d(A)$, hacen referencia a las corrientes aplicadas en la carga y en la descarga. dV_c , $dV_d (V)$, son variaciones de voltaje correspondientes en cada etapa carga y descarga. dt_c , $dt_d (s)$, son las variaciones de tiempo en la carga y en la descarga, asociados a los cambios en el voltaje y pte_c , $pte_d (V \cdot s^{-1})$, son las pendientes de la etapa de carga y de descarga respectivamente.

Normalmente en supercondensadores el valor de capacitancia total del dispositivo que se suele presentar es el asociado a la descarga. Sin embargo, en desionización capacitiva el resultado de capacitancia en carga resulta de interés ya que está directamente relacionado con la carga almacenada en esta etapa y por lo tanto, con la cantidad de iones adsorbidos en la doble-cap.

Para aplicar las cargas-descargas al dispositivo de desionización se utilizó un potencióstato Biologic VMP3 Multicanal (Biologic, Francia) y el software asociado Ec-Lab v.10.44.

Cabe destacar que los parámetros obtenidos fruto de las cargas y descargas sólo tienen en cuenta las variables eléctricas del desionizador. De forma teórica es posible estimar los ratios de eliminación asociados a estas variables eléctricas. Sin embargo, para comprobar la capacidad real de retención de sal se hace necesario realizar un análisis químico del contenido iónico en la disolución antes y después del proceso de deionización.

Análisis Químico

A continuación, se describen las propiedades químicas analizadas y los parámetros empleados en esta 3ª Parte asociados al análisis químico del electrolito.

La conductividad iónica (K , expresada en $S \cdot m^{-1}$ en el Sistema Internacional) se define como la capacidad de un medio para transportar electricidad. Esta propiedad del electrolito está

directamente relacionada con el contenido en iones del mismo y por lo tanto también con la cantidad de sólidos totales disueltos (TDS, del inglés *Total Dissolved Solids*). Como se recoge en la Tabla III. 2, la conductividad iónica permite establecer un criterio de clasificación de los distintos tipos de aguas.

Tabla III. 2. Clasificación tipos de agua[8].

Tipo de Agua	TDS (g·L ⁻¹)	K (mS·cm ⁻¹)
Dulce	<1	<1.56
Salobre	1 - 5	1.6 - 7.8
Altamente Salobre	5 - 15	7.8 - 23.4
Salina	15 - 30	23.4 - 46.9
Agua de Mar	30 - 40	46.9 - 62.5
Salmuera	40-300+	62.5 - 469

Las medidas de conductividad se suelen emplear para realizar el seguimiento de la calidad de agua en industrias o sistemas de saneamiento, y en el caso de la CDI para cuantificar el grado de desalinización. Para determinar la conductividad de las muestras evaluadas en la realización experimental de este capítulo, se utilizó una sonda y conductímetro HANNA® Instruments (HI 2550 pH / ORP & EC / TDS / NaCl Meter)

En la mayoría de las publicaciones de desionización capacitiva, se realiza una correlación directa entre la conductividad y la concentración de iones en el electrolito. Sin embargo, debido a que el protón es el ión que mayor movilidad eléctrica posee en disolución (34.96 mS·m²·mol⁻¹) se debe tener en cuenta que dicha correlación puede establecerse solamente cuando el pH sea constante. El pH se relaciona directamente con el grado de acidez y/o basicidad de un electrolito y por lo tanto, con la concentración de los protones presentes en la disolución, mediante la ecuación III.8:

$$pH = -\log[H^+] \quad (\text{III.8})$$

Variaciones en el pH de la disolución que está siendo desalinizada puede ser indicativo de la aparición de reacciones secundarias como por ejemplo la oxidación de los carbones activados o la reacción de electrólisis del agua. El pH de las muestras se determinó mediante un pHmetro Crison® (MM41 pH ISE EC).

Para evitar la influencia del pH en la evaluación del contenido de iones se realizó el análisis por cromatografía iónica (Cromatógrafo Iónico Modelo 930 Compact IC Flex) para cuantificar la concentración de iones Na^+ y Cl^- presentes en las distintas muestras (disolución de partida, la desionizada y tras la regeneración) y calcular los gramos de sales adsorbidos en la etapa de desionización y los desorbidos durante la regeneración.

Es importante destacar en este punto que todos los ensayos realizados en los distintos dispositivos ensamblados, se realizaron siguiendo un esquema de recirculación del electrolito tipo *batch*: el electrolito se introduce en la celda de desionización y es devuelto de nuevo al mismo recipiente, que se mantiene en constante agitación, desde el que se vuelve a introducir en el dispositivo de desionización. Se ha elegido la configuración modo batch por dos razones principales, la primera es que este modo de operación requiere menores volúmenes de operación asegurando que el electrolito contenido en el recipiente es representativo del estado en el que se encuentra la celda de desionización y por otro lado porque simplifica la evaluación de los resultados de desionización [9].

Prestaciones de los sistemas de Desionización en base al análisis químico

Habiendo determinado las concentraciones de iones presentes en las muestras, se han definido en bibliografía distintos parámetros para evaluar las prestaciones de los sistemas de CDI [5]. A continuación se incluyen las utilizadas en la presente memoria.

Para la caracterización de materiales usados como electrodo se suelen expresar los miligramos de sal retirados, es decir, la *capacidad de adsorción de sal*, SAC (SAC, del inglés *Salt Adsorption Capacity*) y el valor máximo de la misma que un sistema puede alcanzar mSAC (mSAC, del inglés *Maximum Salt Adsorption Capacity*). Normalmente, se presentan en relación con la masa de electrodo que incluye tanto el material activo en la electroadsorción como el aglomerante y otros aditivos.

$$SAC(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{mg_{\text{sal electroadsorbida}}}{g_{\text{electrodo}}} \quad (\text{III.9})$$

Para comparar este valor con resultados experimentales hay que tener en cuenta que también puede depender de otros componentes del sistema como la concentración de sal del electrolito o las condiciones de operación del desionizador. Para determinar el mSAC es necesario que se alcance la condición de equilibrio dinámico del sistema [5].

Por otro lado, existen varios parámetros que correlacionan la contribución eléctrica con la química. La cantidad de carga asociada al proceso de desionización y al de regeneración puede expresarse en términos de masa o de moles atendiendo a las Leyes de Faraday de la electrólisis.

La primera ley enuncia que la masa de una sustancia que se deposita en un electrodo mediante electrodiálisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad (carga eléctrica) transferida a ese electrodo. La segunda ley expresa que la masa depositada en el electrodo es directamente proporcional al peso equivalente del elemento químico depositado. Estas dos leyes son el fundamento para obtener la siguiente expresión que permite calcular la cantidad de masa adsorbida en la superficie del electrodo asociada a la circulación de una corriente eléctrica a través de los electrodos durante el tiempo de desionización.

$$m(g) = \frac{M}{q_e \cdot n \cdot N_A} \cdot q = \frac{M}{n \cdot F} \cdot I \cdot t \quad (\text{III.10})$$

Donde, m es la masa (g) de la sustancia depositada en el electrodo. M es el peso molecular de dicha sustancia ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$). q_e es la carga del electrón ($1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot \text{e}^{-1}$). n es el número de valencia de la sustancia en estado iónico en la disolución ($\text{e}^{-} \cdot \text{ión}^{-1}$). N_A es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ iones} \cdot \text{mol}^{-1}$). F es la constante de Faraday, calculada como el producto $q_e \cdot N_A$ es decir $96,485 \text{ C} \cdot \text{mol}_e^{-1}$. q es la carga eléctrica (C) que se aplicó a la disolución, que puede expresarse por lo tanto como la corriente eléctrica, I (A), por el tiempo transcurrido, t (s).

Teniendo estos conceptos en cuenta, se define como *eficiencia de carga dinámica*, Λ (%), el ratio entre la cantidad de sal adsorbida (expresada en moles) y los moles asociados a la energía/capacidad consumida o producida en la etapa correspondiente. Estos moles calculados a partir de los datos eléctricos se corresponden con el máximo número de moles teóricos que se podrían obtener para unas condiciones de intensidad y tiempo concretas. Se calcularían modificando la ecuación III.10:

$$\text{moles teóricos} = \frac{1}{q_e \cdot n \cdot N_A} \cdot q = \frac{1}{n \cdot F} \cdot I \cdot t \quad (\text{III.11})$$

Por lo tanto, la *eficiencia en carga dinámica*, se obtendría aplicando la ecuación III.12:

$$\Lambda(\%) = \frac{\text{moles reales adsorbidos}}{\text{moles teóricos}} \cdot 100 \quad (\text{III.12})$$

Esta eficiencia da una indicación de la energía consumida por gramo de sal retirada de la disolución y es por lo tanto la manera de evaluar la cantidad de iones adsorbidos en proporción con la corriente eléctrica invertida para dicha electrosorción. Para determinar los moles reales adsorbidos se realizó el análisis mediante cromatografía iónica de las muestras tomadas en al inicio y al final de la etapa de desionización.

Por último, se ha caracterizado el comportamiento de la desionización en términos de *velocidad de retirada de iones por unidad de superficie de electrodo*, ζ . En la presente tesis doctoral la velocidad de desalinización se mide según la siguiente ecuación:

$$\zeta (\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}) = \frac{m_{\text{sal adsorbida}} / t_{\text{ciclo}}}{m^2_{\text{electrodo}}} \quad (\text{III.13})$$

Este parámetro, al estar referido al área geométrica del electrodo, es de utilidad en los cálculos y estimaciones de tamaños y costes para el análisis económico de la tecnología.

Análisis Energético

De forma complementaria a la evaluación del grado de desalinización, se hacen necesarios parámetros que describan las prestaciones de los sistemas de CDI en términos energéticos. Sin embargo, hasta la fecha se ha profundizado menos en el impacto de los parámetros operacionales y de las mejoras en la gestión energética de dispositivos de CDI. Un indicativo del bajo grado de estudio es que en la búsqueda bibliográfica realizada durante la presente tesis doctoral sólo se ha encontrado una publicación donde se haya evaluado de forma experimental cómo se llevaría a cabo la recuperación de energía en esta tecnología [8]. Con el objetivo de evaluar las prestaciones energéticas y su mejora, se definen a continuación las principales figuras de mérito relativas a la energía involucrada en las distintas etapas de la desionización capacitiva en ensayos a corriente constante. Con la intención de ilustrar dichas variables, se ha modificado la Figura III. 5 incluyendo las contribuciones energéticas y se ha representado la Figura III. 7.

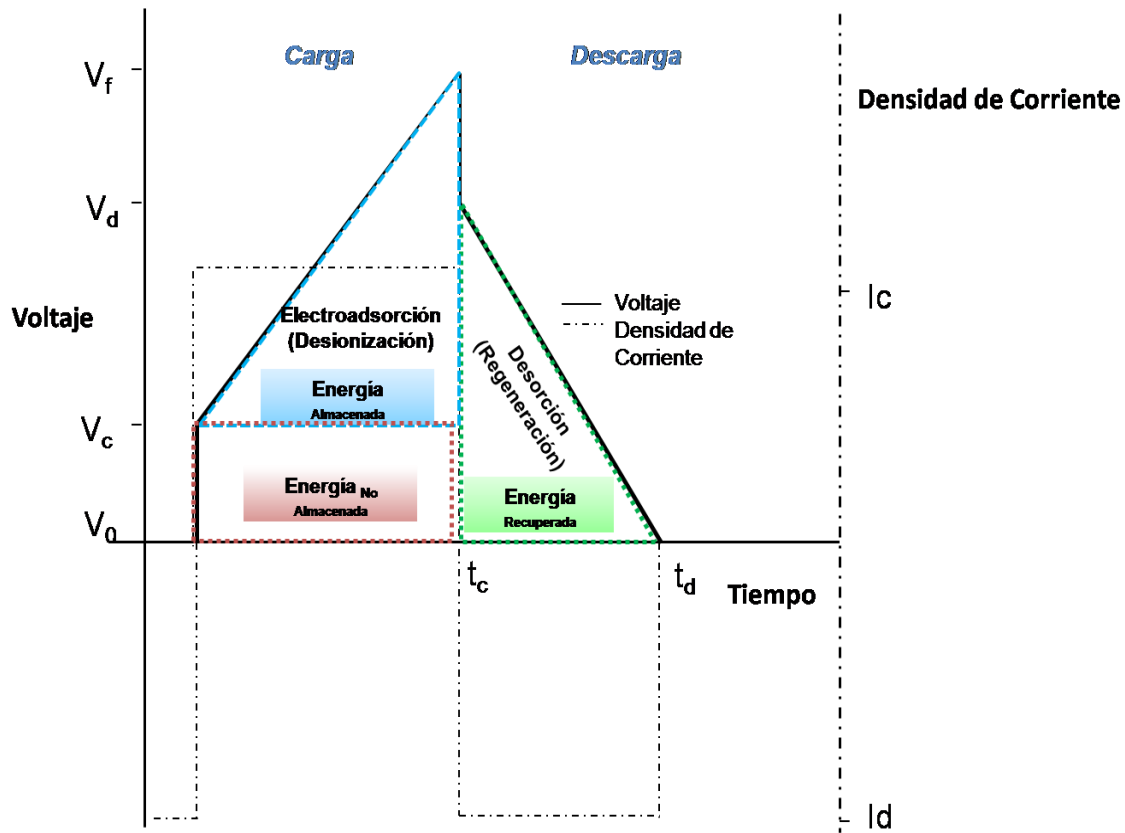


Figura III. 7. Cronopotenciograma con las contribuciones energéticas de un supercondensador.

La energía asociada a cada etapa, carga y descarga, se puede obtener teniendo en cuenta la ecuación III.14 y particularizando para cada caso:

$$E(J) = \int_{t_0}^{t_f} I \cdot V \cdot dt \quad (\text{III.14})$$

La energía de la carga, E_c , se definiría como:

$$E_c(J) = \int_{t_0}^{t_c} I_c \cdot V \cdot dt \quad (\text{III.15})$$

Por lo tanto, la energía en este proceso de electroadsorción se podría calcular como el producto entre la intensidad aplicada en carga, I_c (A), y el área bajo la curva de voltaje frente al tiempo, Área_c (V·s):

$$E_c(J) = \int_{t_0}^{t_c} I_c \cdot V \cdot dt = I_c \int_{t_0}^{t_c} V dt = I_c \cdot Area_c \quad (III.16)$$

Sin embargo, en desionización capacitiva no toda la energía asociada a la etapa de carga se invierte en la adsorción de iones o en lo que es lo mismo, en el almacenamiento de energía. Hay una fracción de esta energía que se emplea en superar las contribuciones resistivas del sistema. Esta energía, se define como no almacenada, E_{ns} (del inglés Energy_{not-stored}) Se calcularía aplicando la siguiente ecuación:

$$E_{ns}(J) = I_c \cdot \Delta V_{Ohm,carga} \cdot (t_c - t_0) \quad (III.17)$$

Siendo $\Delta V_{Ohm,carga}$ la diferencia de voltaje asociada a la caída óhmica en la carga, $V_c - V_0$ (ver Figura III. 7), t_c y t_0 , los tiempos final e inicial de carga respectivamente.

Teniendo en cuenta los dos valores de energía anteriores se puede obtener el valor de la energía de carga que realmente se emplea en la adsorción de iones, E_s (E_s , del inglés Energy_{stored}):

$$E_s(J) = E_c - E_{ns} \quad (III.18)$$

Por último, partiendo de la ecuación III.19 se define la energía en la descarga (E_d) a corriente constante. Esta energía está relacionada con el proceso de desorción de iones.

$$E_d(J) = \int_{t_c}^{t_d} I_d \cdot V \cdot dt = I_d \int_{t_c}^{t_d} V \cdot dt = I_d \cdot Area_d \quad (III.19)$$

Considerando las contribuciones energéticas de un supercondensador, representados en la Figura III. 7, hay que destacar la importancia de tener áreas similares asociadas a la energía total de la carga y a la energía recuperada. De esta manera, se tendería a conseguir un consumo neto cero de energía. El *consumo neto de energía (CNE)* se establece como la diferencia entre la energía invertida en la carga menos la energía recuperada en la descarga.

$$CNE(J) = E_c - E_d \quad (III.20)$$

El CNE se suele expresar tanto en J o en Wh en relación con las siguientes variables:

- Cantidad de iones desionizados, m_{CDI} (moles o gramos, en este caso se escogieron los gramos)

$$CNE_e(kWh \cdot g^{-1}) = \frac{CNE(J)}{3600(J \cdot Wh^{-1}) \cdot m_{CDI}(g)} \quad (III.21)$$

(III.22)

- Volumen de electrolito tratado, $v(m^3)$. En este cálculo se considera el salto de concentración a alcanzar ($\Delta[NaCl]$) de manera que:

$$CNE_{Vol}(kWh \cdot m^{-3}) = \frac{CNE(J)}{3600(J \cdot Wh^{-1}) \cdot m_{CDI}(g)} \cdot \Delta[NaCl](g \cdot L^{-1}) \quad (III.23)$$

Por último, a partir de los ensayos de carga-descarga y de las energías previamente presentadas, se definen las *eficiencias energéticas eléctricas*, ξ . En primer lugar, en la etapa de carga, ξ_{Carga} , la eficiencia estaría relacionada con el porcentaje de energía de carga que se invierte en la electroadsorción de iones:

$$\xi_{Carga}(\%) = \frac{E_S}{E_c} \cdot 100 \quad (III.24)$$

La eficiencia energética eléctrica en descarga, $\xi_{Descarga}$, se calcula como el ratio entre la energía recuperada en la descarga y la energía almacenada. La información que aportaría esta eficiencia haría referencia a la cantidad de energía que puede ser liberada respecto a la asociada a los iones previamente adsorbidos. Por lo tanto, este ratio también estaría relacionado con la facilidad de la desorción de iones.

$$\xi_{Descarga}(\%) = \frac{E_d}{E_s} \cdot 100 \quad (III.25)$$

El producto de las dos eficiencias energéticas anteriores define la eficiencia energética del ciclo, ξ_{Ciclo} (%). El significado físico asociado a esta eficiencia es el porcentaje de energía que el sistema es capaz de liberar respecto de la energía que se ha aplicado para la formación de la doble-capa.

$$\xi_{Ciclo}(\%) = \xi_{Carga} \cdot \xi_{Descarga} \cdot \frac{1}{100} = \frac{E_d}{E_c} \cdot 100 \quad (III.26)$$

c) Dispositivos Experimentales & Condiciones de Operación

Para llevar a cabo la prueba de concepto de la desionización capacitiva se han empleado celdas de flujo por las que se ha hecho pasar la disolución del agua a tratar. Los dispositivos de CDI utilizados en la presente tesis doctoral están basados en configuraciones de tipo filtro-prensa con una serie de electrodos, juntas y distribuidores de flujo alternados que se encuentran confinados entre unas placas planas rígidas.

En primer lugar se ha realizado el estudio de una celda de flujo de un único compartimento (dos electrodos) y en el resto de casos los dispositivos de CDI presentaban 10 compartimentos con 20 electrodos conectados eléctrica e hidráulicamente en paralelo. Para finalizar, se ha ensamblado un prototipo de reactor de CDI con electrodos de 300 cm² de área geométrica siguiendo los mismos parámetros de diseño empleados en las celdas de flujo de laboratorio.

A continuación, se van a describir los diferentes componentes de las celdas de flujo. Para ello se ha tomado como referencia el esquema básico representado en la Figura III. 8 de una celda de flujo de un solo compartimento: un único electrodo positivo y otro negativo entre los que circula el electrolito de forma ascendente favorecido por la presencia de un distribuidor de flujo y un promotor de turbulencia para asegurar un camino tortuoso de la disolución a través del par de electrodos.

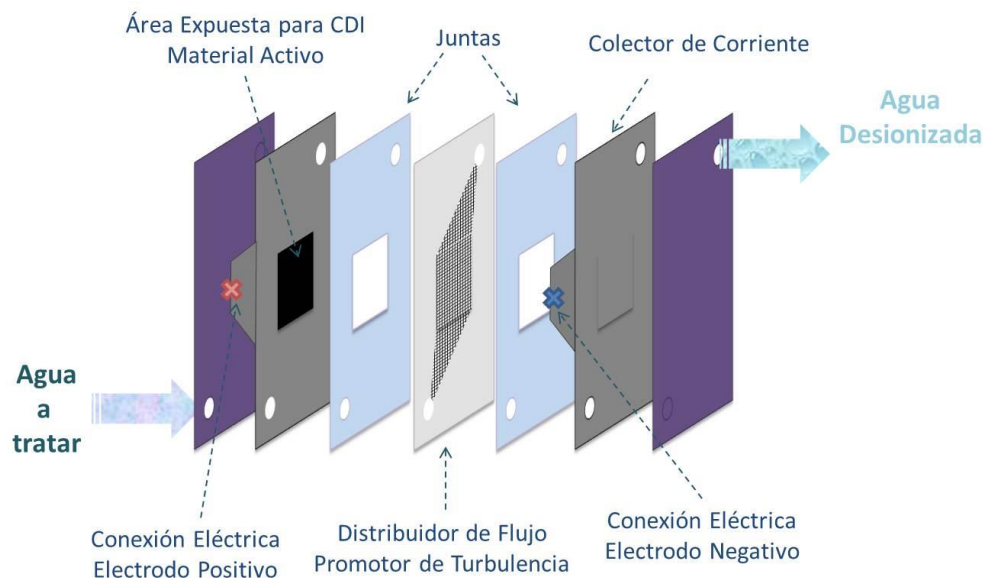


Figura III. 8. Esquema básico de celda filtro-prensa.

Este dispositivo está formado por dos placas de acero sobre polipropileno (95 mm x 45 mm x 10 mm) que contiene la celda. El material de las juntas que se utilizó fue Viton y para el distribuidor de flujo polipropileno. Las dimensiones del compartimento por donde fluye el electrolito vienen determinadas por las del distribuidor de flujo (30 mm x 80 mm x 2 mm). En cuanto a los electrodos, se deben ajustar las dimensiones a las juntas de sellado dejando una pletina para realizar el contacto eléctrico. De esta manera se asegura que el colector de corriente no esté expuesto al electrolito y sólo lo esté el área de material activo deseada: 31.6 mm x 31.6 mm (aproximadamente 10 cm²). Las carcasas de acero y polipropileno mencionadas anteriormente, contienen también seis aberturas para colocar tornillos y asegurar una presión homogénea en toda la superficie de los electrodos. Además, contienen en la parte inferior y en la superior, la entrada y la salida de la disolución.

Para realizar los experimentos se ha requerido del siguiente material auxiliar:

- *Bomba peristáltica*: este equipo requiere de una calibración previa que permita establecer un flujo de electrolito conocido. El modelo utilizado fue MasterFlex® Model 77521-47, y el cabezal asociado fue tipo 7518-00.
- *Recipiente con electrolito*: en este tanque se contiene el electrolito y se disponen en él las tubuladuras de entrada y salida.
- *Agitador magnético*: para mantener y asegurar homogeneidad en el electrolito que se está recirculando.
- *Conexiones eléctricas*: a través de las cuales se establecen las variables eléctricas de cada experimento.

En la Figura III. 9 se muestra una representación esquemática del montaje experimental utilizado, así como una fotografía.

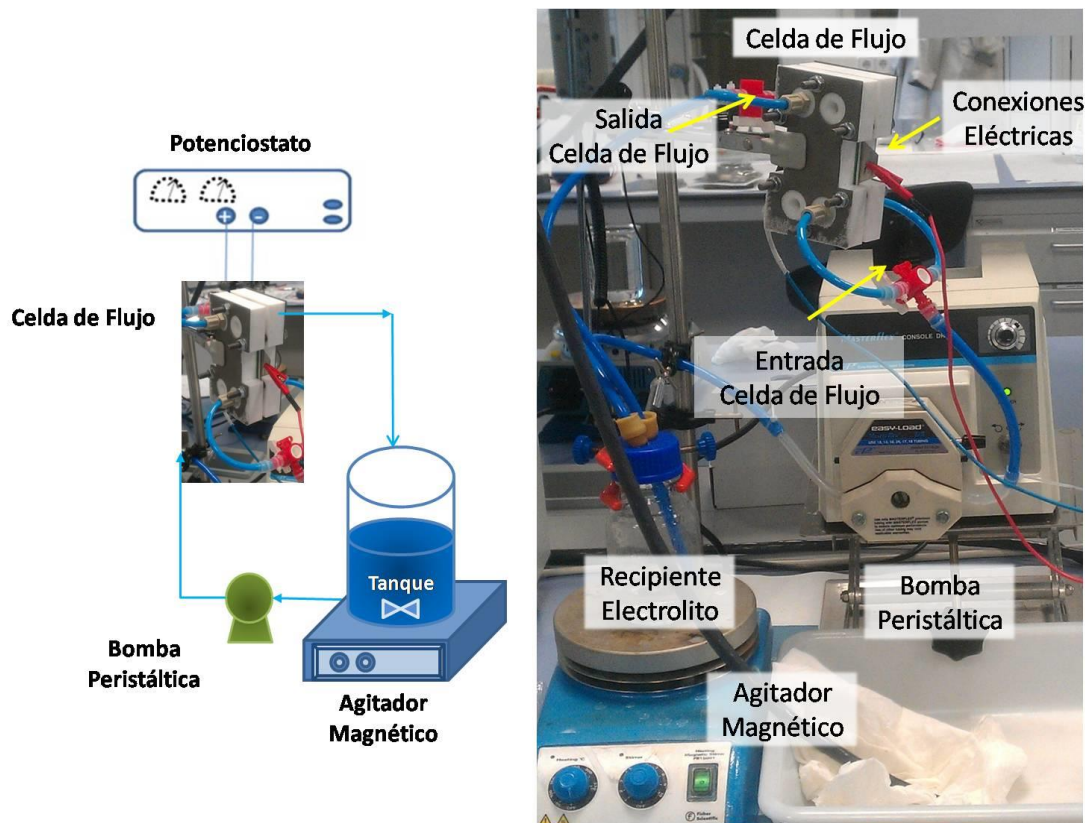


Figura III. 9. Esquema (Izqda.) e imagen (Dcha.) del montaje experimental de los ensayos en celda de flujo.

A continuación se van a describir de forma específica cada una de las celdas de flujo ensambladas. Además, se incluyen las condiciones tanto eléctricas como de operación (caudal, concentración, etc) de los test realizados en cada una de ellas.

Celda de flujo basada en electrodos de tinta de Picactif BP10 sobre titanio en lámina.

En primer lugar, se ensambló el reactor de flujo de una única celda configurado con electrodos de tinta de Picactif BP10 sobre un sustrato de titanio en lámina. Los ensayos del Test 1, resumidos en la Tabla III. 3, se realizaron en este dispositivo de CDI aplicando ciclos de carga y descarga a corriente constante estableciendo un caudal de $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y alcanzando un voltaje final de carga de 1.5 V, el número de ciclos que se realizaron de carga-descarga en cada experimento fue 10. Los resultados que se presentarán son el promedio obtenido en los distintos ciclos.

Tabla III. 3.Experimentos en Celda Filtro-Prensa basado en Electrodo Pica_Tinta_Ti_Lámina.

Test	$[\text{NaCl}]_{\text{CDI}} = [\text{NaCl}]_{\text{Reg}} \text{ (g}\cdot\text{L}^{-1}\text{)}$	$i_c \text{ (A}\cdot\text{m}^{-2}\text{)} = i_d \text{ (A}\cdot\text{m}^{-2}\text{)}$
1	0.6	2.5-20
	3	
	6	
	20	

Los experimentos que se han incluido en el Test 1 tienen como objetivos principales los siguientes puntos:

- Evaluar el mantenimiento de las prestaciones electroquímicas en celda Swagelok® para electrodos basados en tintas de Picatif BP10. Verificar que se mantienen los valores de capacitancia ante el escalado realizado y bajo condiciones de recirculación de electrolito.
- Análisis las prestaciones electroquímicas y de la eficiencia energética del dispositivo mediante ensayos de carga-descarga a corriente constante en condiciones de recirculación de electrolito con diferentes contenidos salinos.
- Determinar la influencia del grado de salinidad de la disolución en los parámetros eléctricos con el objetivo de caracterizar el sistema en condiciones estables de concentración.

Celda de flujo basada en electrodos de pasta de carbón activado.

En esta celda de flujo se adaptaron los electrodos preparados en forma de pasta para asegurar suficiente retirada de iones de la disolución que permitiera evaluar la desionización. Para ello, se ensamblaron dos celdas de flujo, una para carbón activado Picatif BP10, y otra para carbón activado YP80F, ambas de 10 compartimentos, conformados con 20 electrodos en pasta sobre sustrato de titanio en malla de 10 cm^2 de área geométrica expuesta al electrolito a tratar. De esta manera se pretende establecer una comparación entre los distintos ratios de desionización para dos carbones activados bajo diferentes condiciones de operación. Además se ha realizado el ensamblado de una tercera celda con el mismo número de compartimentos en la cual se ha sustituido el titanio por grafito expandido y se seleccionó el carbón activado Picatif BP10.

Dichas celdas presentan dos diferencias principales respecto de la utilizada en el caso de los electrodos de tinta de carbón. La primera es respecto a la extensión de compartimentos de uno en el caso de los electrodos de tinta de carbón a 10 compartimentos conectados hidráulica y eléctricamente en paralelo para los electrodos conformados como pasta. En la Figura III. 10 se puede observar un esquema de la conexión en paralelo de las celdas. El objetivo de aumentar el

número de compartimentos ha sido incrementar la masa de material total en el dispositivo para maximizar el grado de desalinización.

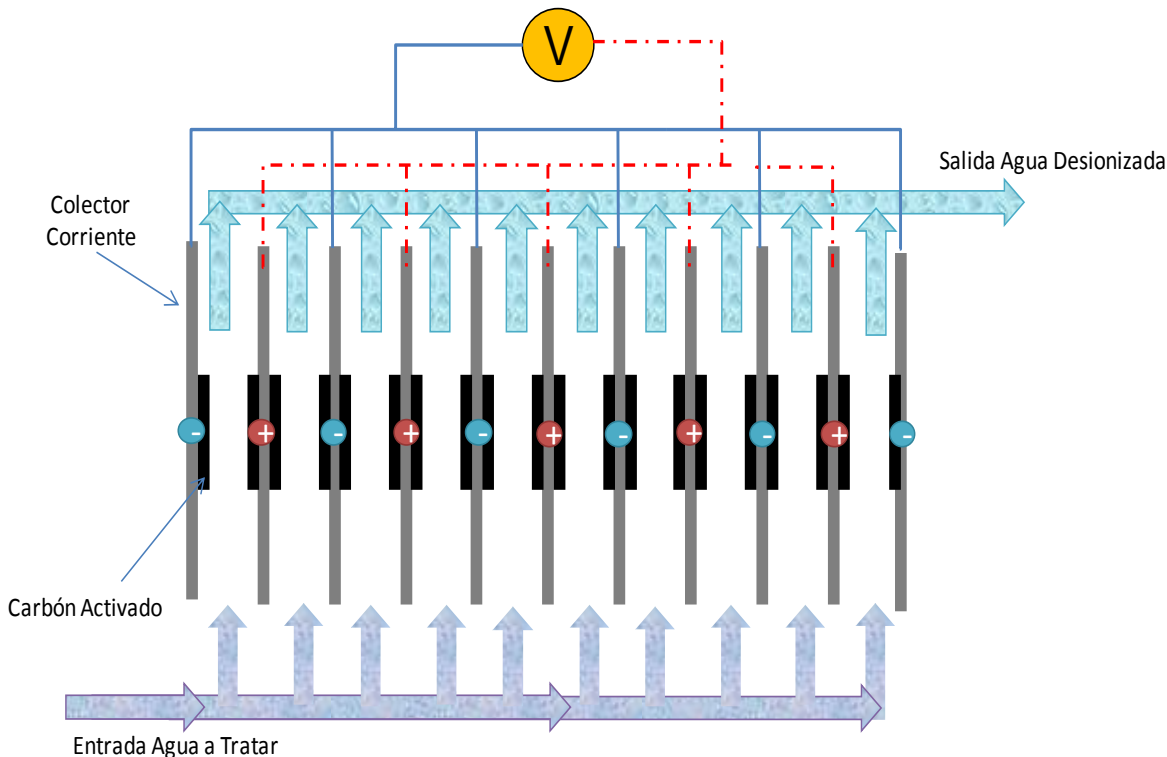


Figura III. 10. Esquema de la conexión eléctrica e hidráulica en paralelo de la celda de flujo de 10 compartimentos.

La segunda diferencia del montaje experimental, ha sido la incorporación de un electrodo de referencia de Ag/AgCl a la entrada de la celda. Con ello se pretende monitorizar la evolución de los potenciales individuales asociados a los electrodos positivo y negativo. El electrodo de referencia está ubicado lo más cerca posible de la tubería de entrada al reactor. Los materiales y el resto de características de los componentes pasivos de la celda son iguales que en el caso del estudio anterior de electrodos de tinta de Picatif BP10.

En la Figura III. 11 se ha representado el esquema de las celdas de flujo ensambladas con los propósitos expuestos en los párrafos anteriores.

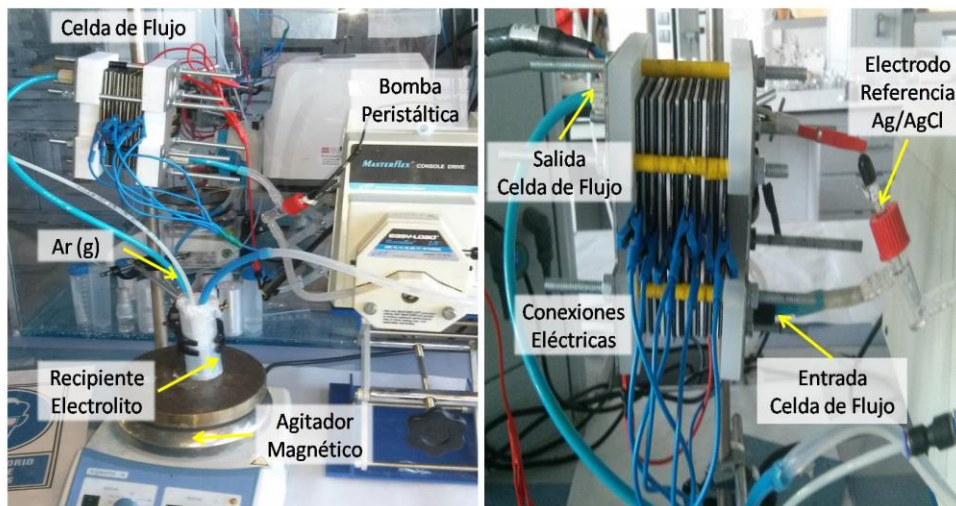
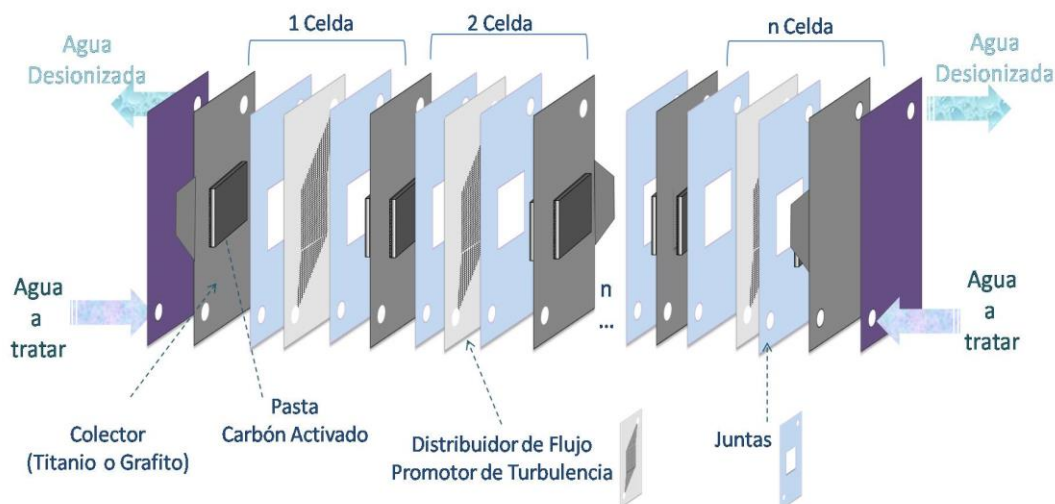


Figura III. 11. Esquema Filtro-Prensa Electrodo Carbón Activado en Pasta.

En cuanto a los ensayos realizados en estas celdas, en la Tabla III. 4 se resumen las principales condiciones de operación y especificaciones de los mismos.

En todos los test se realizaron 10 ciclos de carga-descarga. Los resultados que se presentarán en los Capítulos 4 y 5 son un promedio de los valores obtenidos en cada ciclo una vez alcanzado el equilibrio dinámico.

Tabla III. 4. Experimentos en Celda de flujo configurada con Electrodo de Pasta de Carbón activado.

Material Electrodo	Colector Corriente	Nº Celdas	[NaCl] (g·L ⁻¹)	Test	I _c (A·m ⁻²)	I _d (A·m ⁻²)	Q (mL·min ⁻¹)	V _{max} (V)		
Picactif BP10 YP80F	Titanio	10	15	2	5		30	1.2		
							1.5			
				3	5	30	1.2			
						90				
120										
Picactif BP10	Grafito Expandido			10	15	4	7.5		90	1.2
							10			
							12.5			
		15								
		5	12.5			10	1.2			
						7.5				

En ambas celdas de flujo con colectores de titanio se han realizado dos test con varios ensayos cada uno. En el primero, Test 2, se ha evaluado la influencia del voltaje máximo en las prestaciones de desionización y energéticas de la celda. En el Test 3, se han ensayado distintas condiciones de recirculación del electrolito. En la celda que empleaba un sustrato de grafito expandido se realizaron los Test 4 y 5 en los que en primer lugar se evaluaron dos voltajes de operación y posteriormente se ensayaron distintas condiciones de densidades de corriente.

Los experimentos que se han realizado en estos sistemas tienen como objetivos principales los siguientes puntos:

- Verificar que se mantienen los valores de capacitancia en celda de flujo utilizando electrodos de pasta de carbón activado.
- Análisis las prestaciones de desalinización y de la eficiencia energética del dispositivo mediante ensayos de carga-descarga a corriente constante en condiciones de recirculación de un electrolito con contenido salino (15 g·L⁻¹)
- Determinar la influencia de condiciones de voltaje y de distintos caudales de recirculación sobre las prestaciones de desionización y energéticas.
- Seleccionar condiciones de operación óptimas y el carbón activado más prometedor para la posterior evaluación de las propiedades de una celda basada en electrodos de grafito en el mismo tipo de celda de flujo y en un posterior dispositivo de mayores dimensiones.
- Evaluación de las propiedades de desionización de la celda de flujo de grafito expandido y pasta de carbón en condiciones de caudal y de voltaje óptimos variando la densidad de corriente aplicada tanto en la etapa de carga como en la de descarga.

Prototipo de Desionizador configurado con electrodos de pasta de Picatif BP10 sobre grafito expandido.

El prototipo de desionización capacitiva se ha configurado tomando como partida las celdas de flujo empleadas anteriormente. Los tipos de juntas y distribuidores de flujo, que fueron fabricados por Proingesa, son los mismos que en las celdas de flujo a los que también se han modificado las dimensiones para adecuarlos a la nueva escala.

En la Figura III. 12 se presenta el esquema de dicho prototipo y la posición de cada componente, mostrado de forma simplificada para 5 compartimentos, el electrolito entra en el circuito por un canal de alimentación principal a través del cual se reparte, mediante distribuidores internos, entre los compartimentos de electrodo. La unión de cada compartimento con el correspondiente electrodo se efectúa mediante juntas de estanqueidad. La dirección del flujo de cada compartimento va desde la entrada por la parte inferior hasta la salida por parte superior. La gran compacidad de este tipo de reactores permite disminuir la distancia entre electrodos y el tamaño global del stock de celdas.

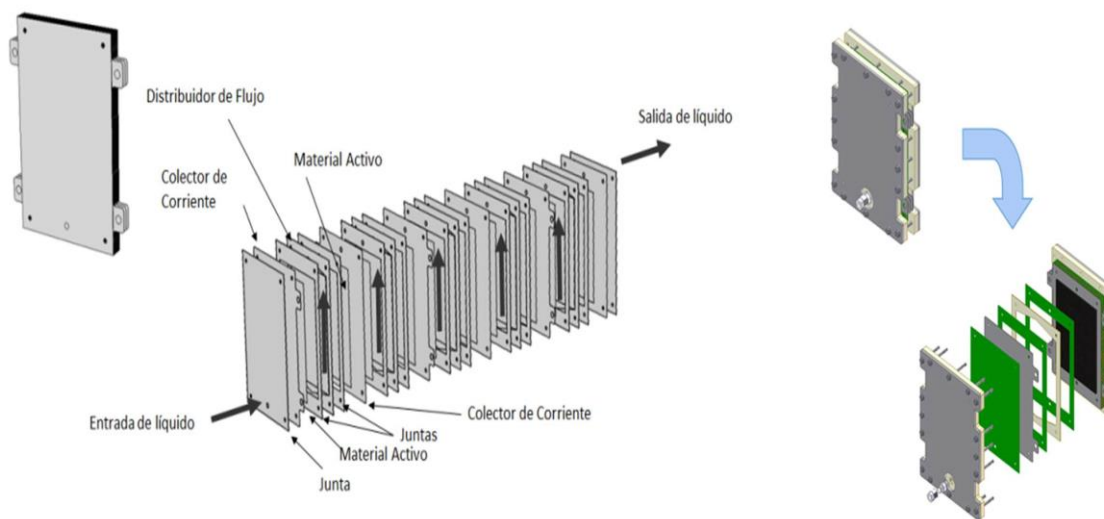


Figura III. 12. Esquema del ensamblado del prototipo filtro-prensa 10 celdas 300 cm² por electrodo

(Imagen cortesía de Proingesa).

Los compartimentos se han conectado de nuevo de forma hidráulica y eléctrica en paralelo, es decir, monopolar: ambas caras de cada electrodo tienen la misma polaridad.

En la Figura III. 13 se han incluido imágenes del ensamblado donde se pueden apreciar los distintos elementos que componen el reactor. El número de compartimentos que conforman el reactor se ha mantenido en 10.



Figura III. 13. Esquema con imágenes del ensamblado del prototipo filtro-prensa.

Los marcos externos que contienen los electrodos y los distribuidores son de polipropileno y las placas externas de acero. El material de las juntas fue Viton y los distribuidores de flujo también polipropileno. En el escalado, el espacio interelectródico se ha mantenido igual que el de la celda de flujo, 1 mm. Las modificaciones en este parámetro pueden condicionar el escalado de reactores electroquímicos tipo filtro-prensa e implicar mayores caídas de potencial y resistencias en el dispositivo final. Por último, como se puede observar en la figura anterior, se han utilizado 16 tornillos de acero para confinar los elementos anteriores. En la parte inferior y en la superior se sitúan la entrada y la salida del electrolito a tratar.

Para llevar a cabo los experimentos de desionización, además del reactor, son necesarios los siguientes equipos:

- *Bomba de impulsión magnética.* El modelo utilizado fue MD-15R-230GS de la compañía Iwaki
- *Recipiente con electrolito:* en este tanque se contiene el electrolito y se disponen en él las tubuladuras de entrada y salida y las sondas de pH y conductividad (Hamilton modelo Polilyte Plus H Arc 325 y Conducell 4USF Arc PG-325, respectivamente). El material empleado fue PVC.
- *Conexiones eléctricas:* a través de las cuales se establecen las variables eléctricas de cada experimento.
- *Potenciostato:* Biologic VMP3 Multicanal (Biologic, Francia) y el software asociado Ec-Lab v.10.44. con amplificador de 4A.

En la Figura III. 14 se ha representado el esquema del montaje experimental utilizado y se ha incluido una imagen real del mismo.

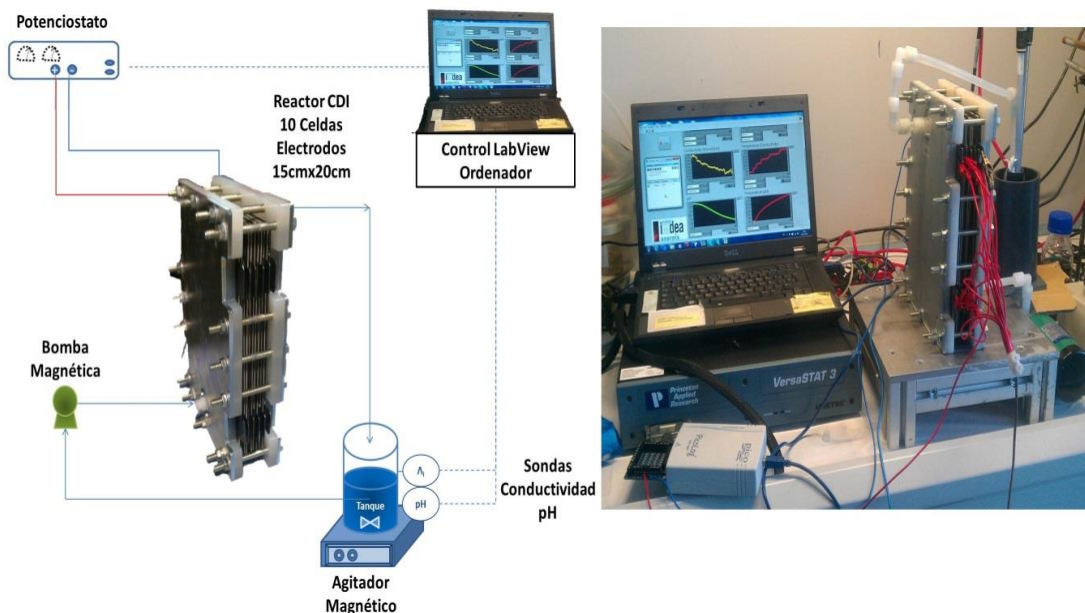


Figura III. 14. Esquema montaje experimental ensayos prototipo filtro-prensa CDI.

En este dispositivo de CDI, debido a su tamaño, cobran una mayor importancia los factores relacionados con la recirculación del electrolito. El diseño del sistema deberá asegurar una alimentación de electrolito homogénea, y es por tanto primordial en la construcción del reactor debido a que las distribuciones de flujo en el interior del sistema determinarán las condiciones de transferencia de carga eléctrica y de transporte de materia, y en caso de no presentar un comportamiento hidrodinámico adecuado pueden generarse zonas con poca renovación de líquido o por el contrario zonas con una excesiva velocidad de paso en las que el reactor no funcione como cabría esperar, pudiendo dar lugar a reacciones parásitas y otros efectos no deseados. Por esta razón, en relación a la distribución del electrolito en este reactor, se ha realizado en paralelo a esta tesis un análisis fluidodinámico del diseño (sección de los orificios, número de orificios de entrada, disposición de los mismos, las dimensiones del distribuidor interno y del compartimento del fluido en la cámara del electrodo) a fin de minimizar los efectos descritos y obtener disminuciones significativas en la pérdida de carga. Si bien los resultados no se han incluido en esta tesis.

En la Tabla III. 5 se han detallado los ensayos realizados en el prototipo de desionizador.

Tabla III. 5. Experimentos en Prototipo de CDI configurado en Electrodo Pica_CP_GE.

Material Electrodo	Conformado Material	Colector Corriente	Nº Celdas	[NaCl] (g·L ⁻¹)	Test	I _c (A·m ⁻²)	I _d (A·m ⁻²)	Q (mL·min ⁻¹)	V _{max} (V)
Picactif BP10	Pasta Carbón	Grafito Expandido	10	15	7	2.5	1	90	1.2
						2.5	0.7		
						3.3	0.7		

A modo de esquema, antes de realizar la discusión de los resultados de los Capítulos 3 y 4, en la Figura III. 15 se muestra un diagrama de los tipos de celdas empleados tanto para la prueba de concepto como para el escalado de la desionización capacitiva, y el tipo de evaluación llevado a cabo con cada una de ellas.

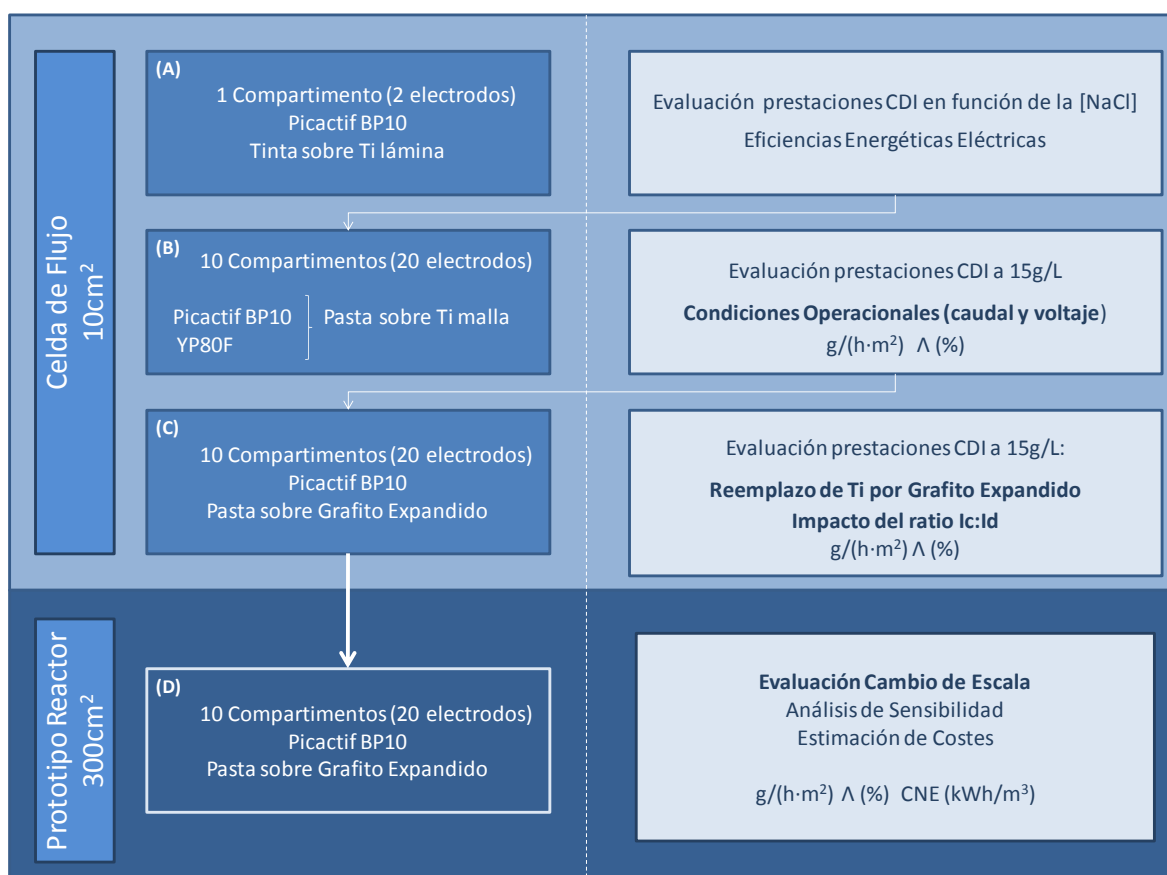


Figura III. 15. Evolución del trabajo experimental llevado a cabo en la 3ª Parte.

Resultados

Los resultados asociados a esta 3ª Parte sobre dispositivos experimentales de CDI se dividen en dos capítulos en función del colector de corriente empleado en el sistema, titanio o grafito expandido:

Capítulo 4. *Dispositivos de CDI basados en electrodos de carbón activado sobre titanio.*

En este capítulo se presentan los principales resultados asociados a las celdas (A), (B) y (C) de la Figura III. 15. Una parte de la discusión de los resultados se ha publicado como resultado de esta tesis doctoral en el artículo nombrado “New operational modes to increase energy efficiency in capacitive deionization” [11].

Capítulo 5. *Evaluación del prototipo de Desionización Capacitiva para su aplicación en Aguas Salobres.*

Los resultados obtenidos en el prototipo basado en de Picatif BP10 en pasta sobre grafito expandido de 300 cm² se han discutido en este capítulo. Además, se ha llevado a cabo un análisis del impacto de la velocidad de desionización y la eficiencia de ciclo en el coste de inmovilizado y en los costes de operación de la tecnología de desionización capacitiva.

Capítulo 4. Dispositivos de CDI basados en electrodos de carbón activado

Para evaluar la capacidad de desionización de los carbones activados estudiados a nivel de celda de laboratorio estática, se han llevado a cabo experimentos en condiciones dinámicas en reactores de flujo. En este capítulo, se ha analizado en primer lugar el comportamiento eléctrico del sistema con electrodos de carbón activado Picatif BP10 aplicado en formato de tinta soportado sobre sustrato de titanio en lámina con disoluciones de NaCl de diferente concentración. Para ello se han definido unas condiciones que aseguran un contenido de iones constante durante todo el experimento y se ha estudiado el impacto de la concentración de NaCl y de la densidad de corriente en los parámetros eléctricos del sistema.

Posteriormente se han llevado a cabo estudios de adsorción y desorción de iones sobre un sistema con electrodos preparados a partir de pasta de carbón activado (Picatif BP10 y YP80F) sobre sustrato de titanio y de grafito expandido. Para lo cual se ha estudiado la influencia que distintas variables de operación, como la densidad de corriente, el potencial entre bornes o el contenido salino de la disolución, ejercen en la capacidad de retirada de iones y en el consumo energético.

4.1. Celda de flujo basada en electrodos de tinta de Picatif BP10 sobre titanio en lámina.

En este apartado se muestran los resultados asociados a una celda de flujo adaptada para acoger electrodos preparados con carbón activado Picatif BP10 aplicado en forma de tinta sobre un sustrato de titanio en lámina. Este dispositivo supone la prueba de concepto de los materiales estudiados en celda Swagelok®. Las condiciones de operación seleccionadas para estos experimentos, fueron determinadas en estudios preliminares teniendo en cuenta la geometría y las condiciones de flujo de los reactores [11]. En la Tabla III. 3 mostrada en el apartado de la Metodología: *Dispositivos Experimentales & Condiciones de Operación* se resumen las condiciones de operación que se emplearon para los estudios de desionización habiendo utilizado electrolito de NaCl de varios rangos de concentración para estudiar el comportamiento de la CDI en distintos tipos de agua a tratar. El caudal de operación elegido fue $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, al cual se asegura que el caudal másico de iones alimentado a los electrodos es óptimo en todo el rango de intensidades de corriente empleado. Es conveniente recordar que los experimentos mostrados en este apartado vendrán representados en términos de capacitancia normalizada a $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, tal y como se ha descrito en el apartado de la Metodología: *b) Técnicas y Parámetros de Caracterización de Dispositivos de CDI* de esta memoria.

En primer lugar, se analizó la influencia de la densidad de corriente y el contenido salino en la capacitancia de los electrodos. Los resultados expresados en capacitancia específica en función del contenido de NaCl vienen representados en la Figura III. 16. Los experimentos se han llevado a cabo aplicando la misma densidad de corriente en la carga y en la descarga hasta alcanzar un voltaje de celda determinado.

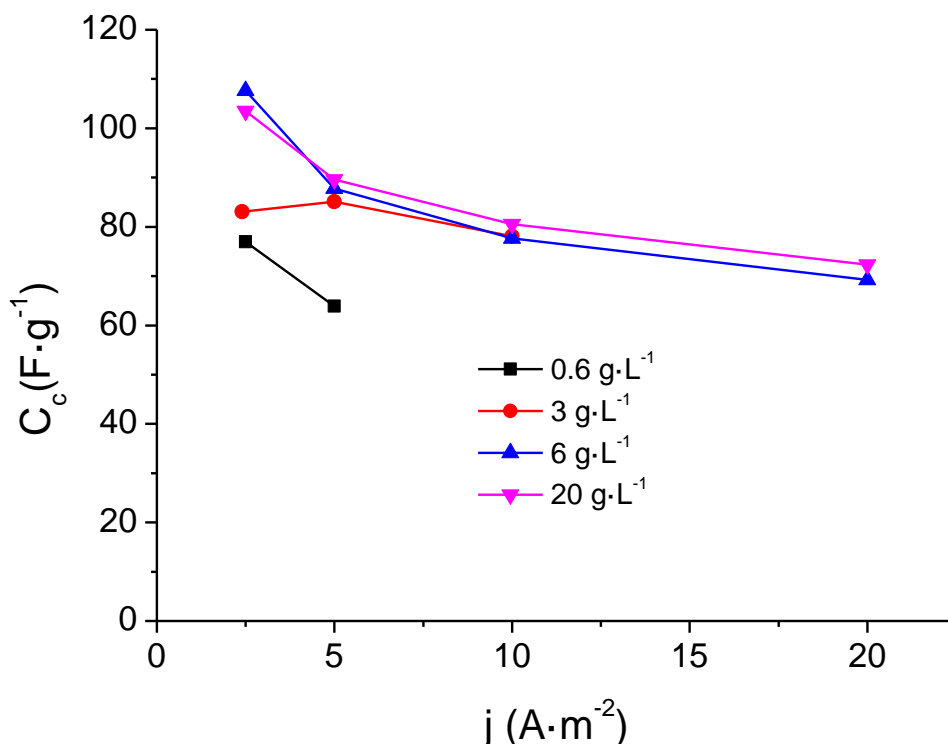


Figura III. 16. Capacitancia específica en función de la densidad de corriente. Test 1: $I_c=I_d$.

En líneas generales, los materiales presentan similares resultados de capacitancia específica que los obtenidos para los mismos tipos de electrodos en celda Swagelok®, alrededor de $80 - 120 \text{ F} \cdot g^{-1}$.

Los resultados indican que operando con disoluciones con alto contenido iónico, entre 6 y $20 \text{ g} \cdot L^{-1}$ se alcanzan las mejores prestaciones y en un rango más amplio de densidad de corriente, promediando más de $90 \text{ F} \cdot g^{-1}$. Este hecho podría estar relacionado con una menor resistividad de las disoluciones que en consecuencia, darán lugar a una mayor movilidad de los iones en las condiciones de operación estudiadas.

Por otro lado, aunque las prestaciones a densidades de corriente bajas dan lugar a resultados coherentes con la resistividad de las disoluciones esto es, mayor capacitancia cuanto

mayor es la conductividad del agua a tratar, en condiciones de elevada demanda de energía se alcanzaron similares valores de capacitancia con todas las disoluciones estudiadas excepto con $0.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Este comportamiento podría, en principio, estar relacionado con la naturaleza micro-mesoporosa del carbón activado, haciendo que al aplicar altas densidades de corriente en carga, los iones vean más dificultado su acceso a la estructura porosa de los electrodos limitando su electroadsorción. De manera que el valor obtenido de capacitancia, en las condiciones de operación más favorables, es decir, a bajas densidades de energía, se corresponde con la máxima electroadsorción posible que pueden presentar este tipo de electrodos basados en Picatif BP10 aplicado en forma de tinta. Este hecho podría sugerir una estrategia de electroadsorción selectiva de iones basada en la adaptación de la densidad de corriente a factores como el tamaño de poro de los electrodos o a la movilidad de los iones, de manera que se puedan retirar de la disolución cierto tipo de compuestos de forma preferente.

Además, la Figura III. 16 muestra que la celda de flujo alimentada con electrolito de bajo contenido iónico presenta capacitancias específicas inferiores a $80 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$. Por lo tanto, si en la celda sólo cambiamos el tipo de disolución y se fijan las demás condiciones experimentales (caudal, tipo de carbón activado, densidad de corriente), la diferencia entre las prestaciones de los diferentes experimentos sólo puede ser debida a cambios en las características de conductividad del electrolito. Como se puede deducir a partir de la figura, utilizando agua con baja conductividad la resistividad del electrolito es elevada, dificultando el transporte de iones desde la cámara por la que pasa el líquido a la superficie de los electrodos, reduciendo la capacidad de adsorción.

De manera complementaria se han calculado las eficiencias energéticas eléctricas de la celda de flujo en función de la densidad de corriente aplicada en los mismos ensayos. En la Figura III. 17 se muestra la eficiencia energética eléctrica correspondiente a la etapa de carga. Esta variable relaciona la energía asociada a la formación de la doble-capa eléctrica, y por lo tanto, la cantidad de iones adsorbidos con la energía necesaria para realizar la carga del dispositivo.

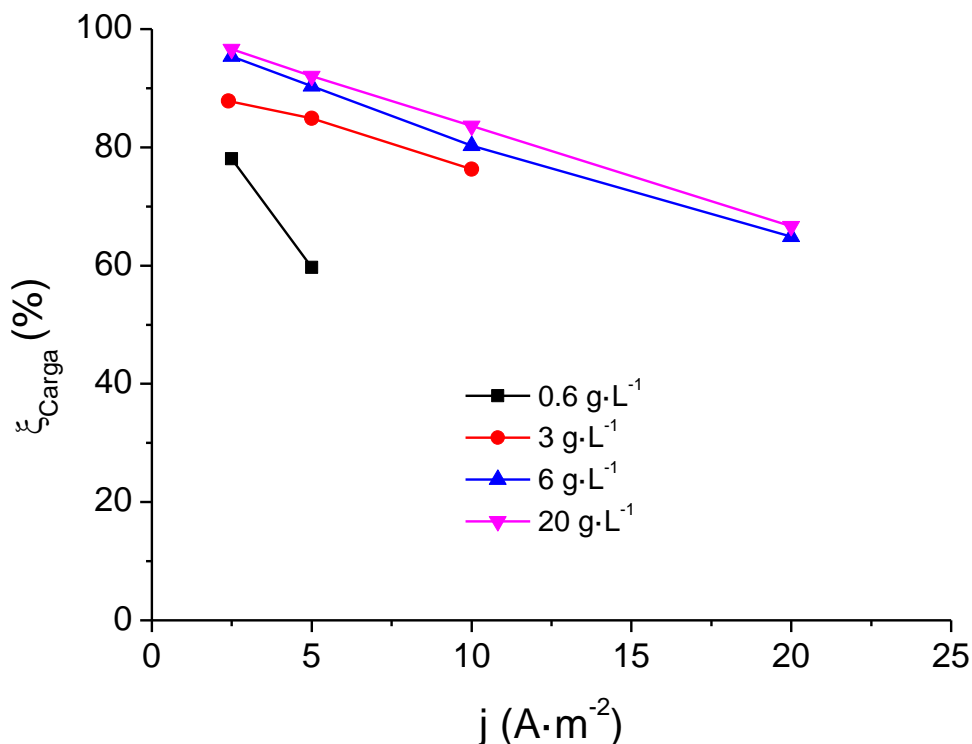


Figura III. 17. Eficiencia de Carga para diferentes [NaCl]. Test 1: $I_c=I_d$.

El comportamiento de la eficiencia energética eléctrica al aumentar la densidad de corriente es similar al obtenido con la capacitancia, durante la carga disminuye conforme se va incrementando la intensidad aplicada desde valores superiores al 90 % para las disoluciones con mayor salinidad, señal indicativa de que en esas condiciones la mayor parte de la energía se emplea en el proceso de adsorción de iones que encuentra fácil acomodo en los sitios de adsorción de los electrodos, hasta valores de 70 - 80 % cuando la demanda de energía es mayor, y la migración de iones se ve dificultada debido probablemente a impedimentos estéricos en los poros del carbón activado [12]. Cuando se emplean electrolitos con menor salinidad, por debajo de $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ este efecto es más relevante debido a la resistividad del medio.

A partir de los resultados de eficiencia eléctrica de carga se puede deducir que en ciertas condiciones una parte de la energía empleada se gasta en fenómenos resistivos del dispositivo, como resistencias óhmica asociadas a la disolución acuosa y/o a componentes de los electrodos.

Atendiendo a los resultados obtenidos a distintas concentraciones de NaCl, se puede establecer que para minimizar las pérdidas de eficiencia del sistema en disoluciones cuya concentración de NaCl se sitúa entre 6 y $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ el límite de densidad de corriente aplicada debería ser $15 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ asumiendo una eficiencia en carga mínima del 75 %. Sin embargo, para

rangos salinos entre 0.6 y 3 g·L⁻¹ dicha densidad de corriente se limitaría a 4 y 8 A·m⁻² respectivamente.

En la Figura III. 18 se muestra la conductividad de cada electrolito junto con los valores de ESR obtenidos al inicio de la carga y la descarga para los ensayos del Test 1 (correspondientes a los valores promedio obtenidos a diferentes densidades de corriente). Como es de esperar, los resultados indican que cuando se incrementa el contenido en NaCl, la resistividad de la disolución es menor de forma que, como se observa en la figura, la conductividad aumenta exponencialmente con la salinidad. De tal manera que, electrolitos que favorecen la movilidad iónica debido a su baja resistividad presentan mejores prestaciones energéticas permitiendo incluso la aplicación de mayores densidades de corriente además de la reducción de las resistencias en serie del sistema.

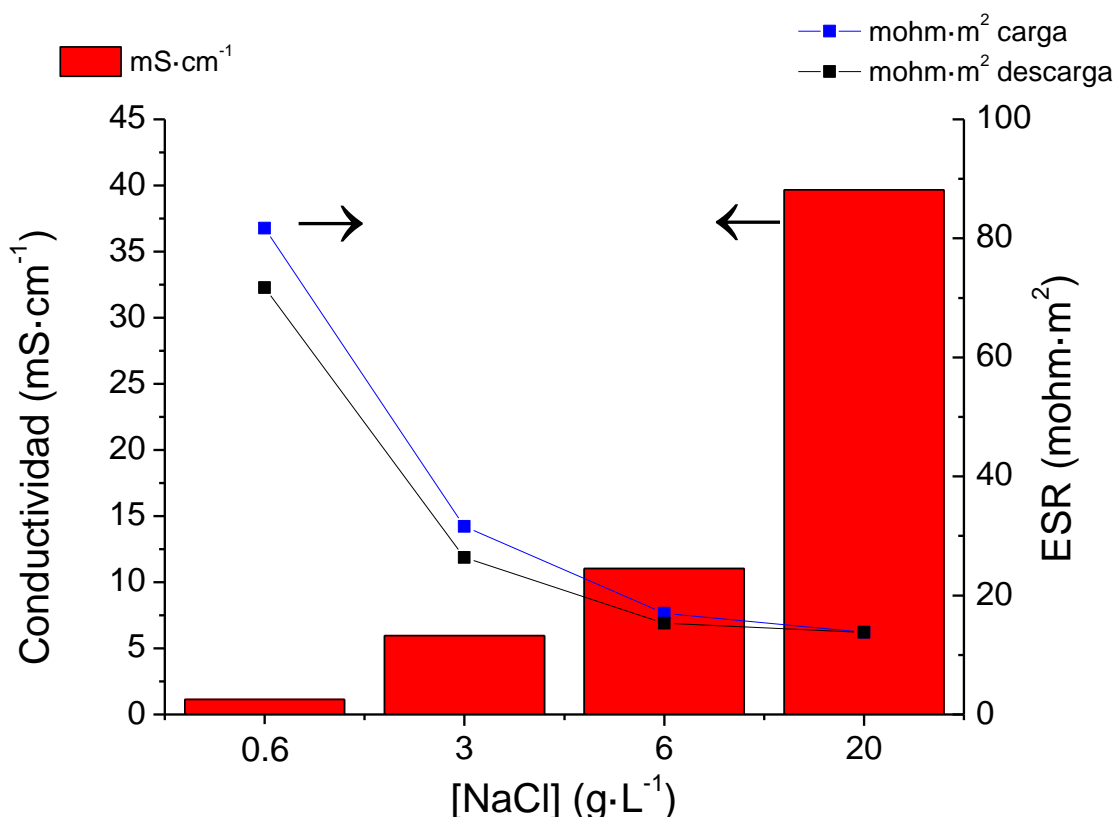


Figura III. 18. Conductividad iónica (Izqda.) y ESR en carga y descarga (Dcha.) de los diferentes electrolitos. Test 1: Ic=Id.

Los valores de resistencia del dispositivo son coherentes con la evolución de la conductividad de la disolución empleada. Según la tendencia, mayores conductividades iónicas permiten una mejor movilidad de los iones en la disolución favoreciendo que los iones se adsorban en la superficie, reduciendo así las resistencias en serie.

Pese a que las conductividades de las disoluciones de 3 y 6 g·L⁻¹ son notablemente menores que la de 20 g·L⁻¹, cuyo contenido iónico es prácticamente el del agua marina, los valores de ESR del dispositivo son similares. Esto podría indicar que la contribución de la conductividad del electrolito en el ESR de la celda es significativamente menor cuando se alcanza un grado de salinidad que permite una adecuada movilidad de los iones entre los electrodos. Por debajo de ese contenido salino, cuando la concentración de sales es inferior a 3 g·L⁻¹ probablemente la falta de movilidad de los iones incrementa la ESR del sistema provocando un comportamiento eléctrico ineficaz en el que la mayor parte de la energía empleada no sea asignable a la adsorción de especies en los electrodos.

Este comportamiento eléctrico de la desionización en condiciones de muy baja conductividad pone en evidencia que la tecnología puede tener comprometida su viabilidad para la eliminación de iones con almacenamiento de energía simultáneo en aquellas aplicaciones que demanden la producción de aguas con un contenido salino que se sitúe por debajo del agua salobre, tipo agua dulce o agua potable. Del mismo modo, todo parece indicar que cuando mayor contenido salino tenga el agua a tratar mejor comportamiento eléctrico se podría esperar de la desionización capacitiva.

En la Figura III. 19 se ha representado la evolución de la eficiencia energética en la etapa de descarga que representa el proceso de desorción de iones de los electrodos, para los mismos experimentos. La eficiencia en descarga a distintas densidades de corriente da una indicación de cuánta de la energía empleada en cargar eléctricamente el dispositivo, se recupera durante la descarga.

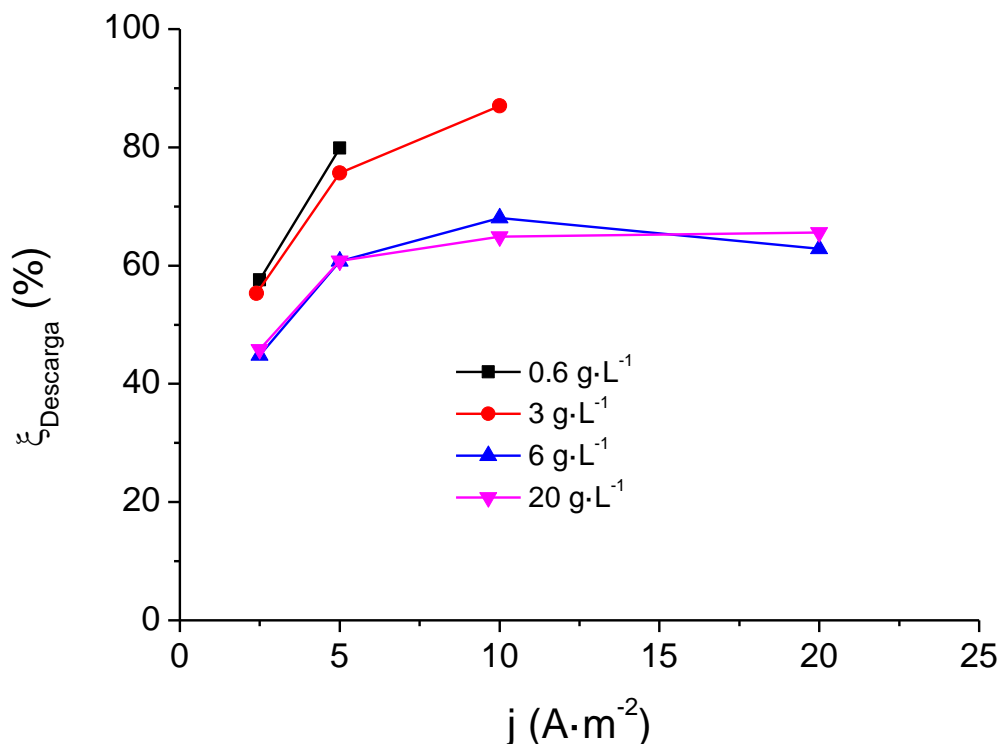


Figura III. 19. Eficiencia de descarga para diferentes $[\text{NaCl}]$. Test 1: $I_c = I_d$.

A partir de los resultados se observa que el aumento en la concentración del electrolito no produce una mejora en el comportamiento de la descarga si no que de forma contraria a lo que ocurría en la etapa de carga, las mejores prestaciones se obtuvieron para los electrolitos con menores contenidos salinos. Esto no resulta coherente con la esperada mejora en la eficiencia energética cuanto menor es la resistividad de la disolución que pasa a través de los electrodos, propia de dispositivos electroquímicos [13].

Sin embargo, este efecto podría estar condicionado por el modo en el que se electroadsorben los iones en la etapa previa de desionización, dado que cuanto mayor es la salinidad del electrolito, mejor se han retirado los iones durante la etapa de desionización, y mejor se han organizado las cargas en la superficie interna del carbón activado, parece razonable pensar que la posterior etapa de descarga presente mayor problemas de transporte de iones de vuelta desde los poros internos del carbón hacia la disolución [11]. En este sentido, si durante la etapa de carga se establecen condiciones más desfavorables; aplicando una elevada densidad de corriente, o utilizando una disolución con baja conductividad, los iones pueden tener más impedimentos para difundir a través de los poros y ocupan la porción de superficie a la que tengan un acceso más sencillo, haciendo que en la posterior regeneración la desorción de iones sea más fácil, obteniendo

una eficiencia en la descarga mayor. En la Figura III. 20 se muestra una descripción gráfica del mecanismo propuesto.

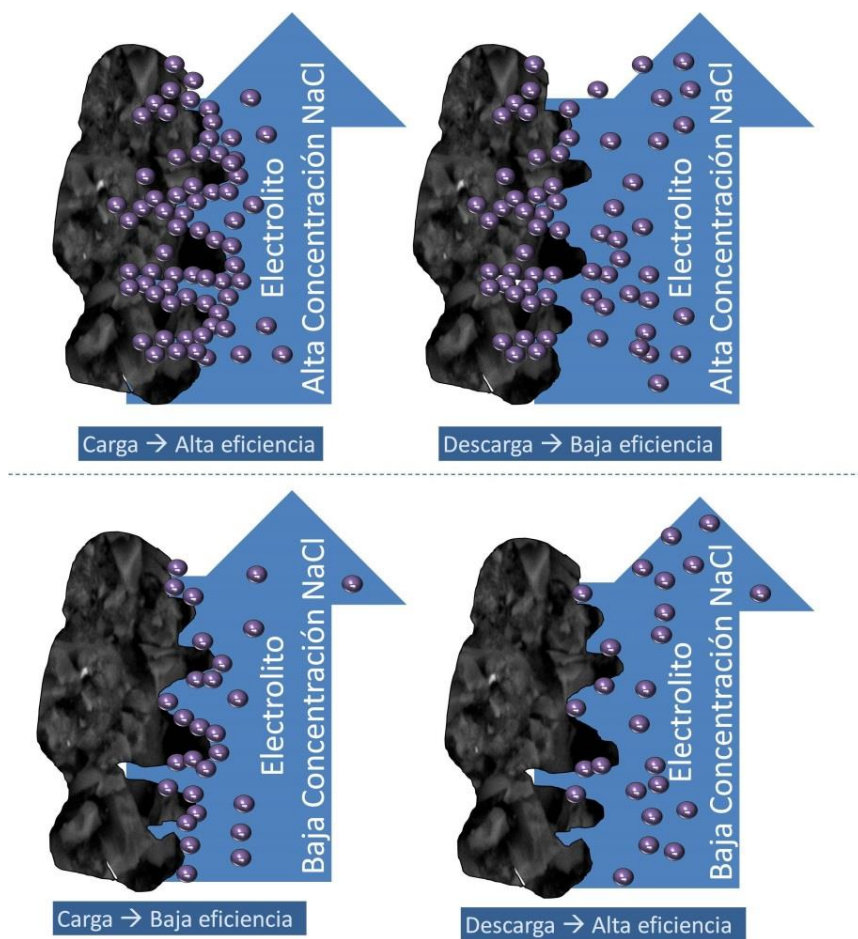


Figura III. 20. Esquema de la distribución de los iones en la superficie del electrodo en función de la conductividad del electrolito.

De acuerdo con la hipótesis propuesta, en electrolitos con alta conductividad, los iones presentan una adecuada movilidad y, por tanto, la carga se realiza de manera más eficiente haciendo que los iones queden adsorbidos en el interior de la microestructura del electrodo. En la descarga, sin embargo, los iones adsorbidos en la superficie se desorben sin dificultad pero los que se encuentran en la parte más interna ven más impedida su desorción haciendo que la eficiencia energética en descarga sea baja. Igualmente, la operación del sistema con electrolitos de menor conductividad puede dificultar el acceso de los iones a la parte interior de los electrodos que se utilizarían solo parcialmente, haciendo que la etapa de descarga inmediatamente posterior tenga una mayor eficiencia debido a la facilidad en la desorción de dichos iones previamente adsorbidos superficialmente. Este fenómeno explicaría el buen comportamiento de la descarga del

desionizador mostrado en la Figura III. 19 en condiciones en disoluciones de 0.6 y 3 g·L⁻¹ alcanzando alrededor de un 80 % de eficiencia.

Fruto de este comportamiento del ciclo desionización-regeneración se obtiene una pauta del proceso global como la que se muestra en la Figura III. 21 donde se representan las eficiencias energéticas de ciclo completo del sistema estudiado en las distintas concentraciones de NaCl.

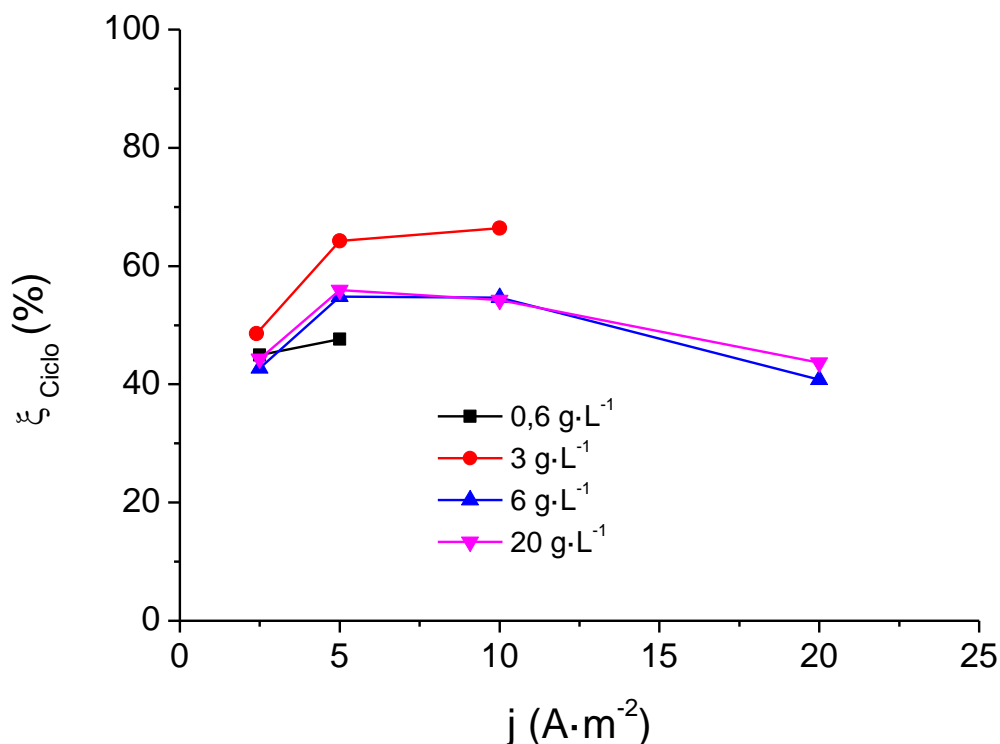


Figura III. 21. Eficiencia de Ciclo para diferentes [NaCl]. Test 1: Ic=Id.

Los resultados indican que es necesario alcanzar un compromiso entre llevar a cabo la carga del dispositivo de manera energéticamente eficiente pero penalizando las prestaciones de descarga, o disponer pocos iones en la superficie de los electrodos de manera menos eficiente pero disponibles para la etapa de desorción. Según los resultados mostrados, cuando se aplica la misma intensidad de corriente en carga y en descarga ese compromiso se alcanza con las mejores prestaciones eléctricas de ciclo con una disolución de 3 g·L⁻¹ de NaCl en todo el rango de intensidad de corriente aplicado.

En concentraciones de 6 y 20 g·L⁻¹ la eficiencia del ciclo se mantiene en torno a 55 %, que significa que solo es posible recuperar aproximadamente la mitad de la energía empleada en adsorber iones, mientras que para una disolución con menor contenido salino, como 3 g·L⁻¹ se llega

a alcanzar un 66 %. Estos resultados no resultan coherentes con la conductividad de las disoluciones estudiadas, a partir de las cuales uno podría pensar que a altas concentraciones de iones en la solución, el funcionamiento electroquímico, tanto de electroadsorción como de electrodesorción, daría mejores prestaciones. Dado que la eficiencia de ciclo es el producto de la carga y la descarga, esto se puede deber a que, en unas condiciones intermedias de salinidad, se alcanza un compromiso entre dar lugar al proceso de adsorción de forma relativamente eficiente, pero no en exceso de manera que los iones están adsorbidos esencialmente en la parte superficial de los electrodos, y llevar a cabo la descarga también de forma eficiente, al tener disponibles los iones para su desorción, tal y como se esquematizó en la Figura III. 20.

En el caso de disoluciones concentradas, por encima de los $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, la adsorción de iones va más allá de la parte exterior de los electrodos, llegando a ocupar el interior de la estructura porosa del carbón activado. En estas condiciones, aunque la adsorción es eficiente, el proceso de descarga puede estar dificultado. A concentraciones por debajo de $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, la disolución es tan resistiva que la adsorción tiene lugar en unas condiciones muy bajas de eficiencia, lo cual permite alcanzar valores elevados de eficiencia en la descarga pero insuficientes para hacer el proceso global atractivo en términos de eficiencia de ciclo.

Atendiendo al similar comportamiento obtenido para las disoluciones de 6 y $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ para razonable establecer que alcanzando ciertas condiciones de salinidad, el aumento del contenido iónico de la disolución no mejora las prestaciones del dispositivo.

Los resultados obtenidos sugieren que una adecuada estrategia para mejorar la eficiencia de ciclo sería adaptar la intensidad de corriente en cada etapa, desionización y regeneración a las mejores condiciones de salinidad.

Para poder convertir la desionización capacitiva en una tecnología atractiva para el tratamiento de aguas en términos de bajo consumo energético, el valor de la eficiencia energética del ciclo completo incluyendo la carga y la descarga debería situarse entre un 80 - 85 % [12] que significaría que en la práctica solamente se consumiría un 15 - 20 % de la energía empleada en desionizar. En la actualidad, la desionización capacitiva ha demostrado ser competitiva y energéticamente viable a concentraciones hasta $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, donde la recuperación de energía no es crítica porque el consumo energético no es significativo. Sin embargo, a la vista de los resultados anteriores, resulta interesante la evaluación de las prestaciones de la desionización capacitiva, tanto en términos de desalinización como energéticos, aplicada al tratamiento de disoluciones altamente salobres o salinas ($15 - 30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) para las cuales la capacidad de almacenamiento de energía simultáneo a la retirada de iones resulta primordial debido al excesivo gasto energético del proceso.

Los resultados presentados en este apartado indican que a medida que se aumenta el contenido salino del electrolito mejora el comportamiento eléctrico de la desionización. Por lo tanto, parece razonable plantear un análisis más profundo del funcionamiento de la desionización capacitiva para el tratamiento de aguas de mayor conductividad, por ejemplo aguas altamente salobres. Con el objetivo de poder estudiar la viabilidad, en base a la retirada de iones y al consumo energético, del tratamiento de aguas altamente salobres mediante desionización capacitiva se han fabricado electrodos en pasta de carbón activado con mayores cantidades de carbón activado por unidad de área de electrodo consiguiéndose $25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. De forma complementaria, se ha aumentado el número de electrodos por celda de flujo, aumentando de esta manera la capacidad de retención de iones del dispositivo.

4.2. Celda de flujo basada en electrodos de pasta de materiales carbonosos sobre titanio.

En este apartado se discuten los principales resultados obtenidos asociados con el estudio de la desionización capacitiva aplicada a la desalinización de disoluciones con un contenido salino de $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en un dispositivo de celda de flujo configurada con electrodos de pasta de carbón activado depositados sobre un colector de titanio. El principal objetivo es la evaluación del impacto que los parámetros operacionales; voltaje máximo y caudal de paso de líquido, tienen sobre el grado de desionización así como sobre el consumo de energía.

Debido a que el titanio es un material estable en las condiciones operativas del sistema, los electrodos fueron configurados con substrato de titanio de forma que se pudieran estudiar las prestaciones de desionización de los carbones activados seleccionados sin que existiera interferencia debido a reacciones secundarias de los colectores de corriente. En este estudio se pretende establecer la influencia del caudal y del voltaje en las prestaciones de desalinización y determinar qué condiciones son las más atractivas en el tratamiento de aguas altamente salobres mediante desionización capacitiva.

Para esta evaluación, no solo se han estudiado las prestaciones del carbón activado Picatif BP10 sino que también se ha ensamblado y ensayado una celda de flujo equivalente de YP80F para analizar así el impacto en las prestaciones de desionización de las propiedades texturales de cada material en condiciones de recirculación de electrolito.

Los electrodos conformados en pasta de carbón presentan una carga másica de alrededor de $25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, aproximadamente 20 veces superior que la de los electrodos basados en tintas de carbón activado de manera que se aseguran las condiciones para detectar cambios de concentración en la disolución (ver Tabla III. 1). La celda de flujo está compuesta por 20 electrodos

(10 positivos y 10 negativos) conformando 10 compartimentos conectados eléctricamente en paralelo y con circulación de electrolito a través de los mismos en paralelo, tal y como se describe esquemáticamente en la Figura III. 10 y Figura III. 11 del apartado de Metodología.

Estas celdas de flujo se han ensayado según las condiciones definidas en los llamados Test 2 y 3. Las condiciones eléctricas y de caudal establecidas en estos ensayos se recopilan en la Tabla III. 4 del apartado de *Dispositivos Experimentales & Condiciones de Operación*. Primero se estableció una densidad de corriente y se estudiaron las prestaciones a distintos voltajes máximos de operación. A continuación, una vez seleccionado el voltaje máximo donde se consiguieron las mejores prestaciones de eliminación, se estudió el impacto del caudal de recirculación del electrolito.

4.2.1. Influencia del voltaje máximo en ensayos a corriente constante

Teniendo en cuenta que la energía máxima que puede almacenar un supercondensador viene dada por la ecuación III.26, y que en desionización capacitiva dicha energía está relacionada con la cantidad de iones adsorbidos en la doble-capa electroquímica, una de las estrategias que puede seguirse para aumentar el ratio de desionización y la energía almacenada es trabajar a voltajes más elevados:

$$E_{max} = \frac{1}{2} C \cdot V^2 \quad (\text{III.27})$$

El voltaje máximo puede determinarse en función de la ventana de potencial a la cual el electrolito y los electrodos no sufren degradación [15]. Al llevar a cabo la desalinización de electrolitos acuosos, dicho voltaje en principio estará limitado por las posibles reacciones de descomposición del agua. Por ello, es necesario establecer un voltaje máximo que garantice la mayor energía almacenada sin que se produzca la electrólisis del agua.

Para evaluar el grado de desalinización asociado a estos ciclos se han llevado a cabo análisis químicos mediante cromatografía iónica del contenido de sodio y cloruro en la disolución, al principio del ciclo, después de la desionización y después de la regeneración, y se ha calculado la diferencia de concentración antes y después de la desionización que con el volumen de electrolito, las dimensiones de los electrodos y el tiempo de carga y descarga han permitido obtener la velocidad de desionización por unidad de superficie de electrodo (ζ) así como la eficiencia dinámica en carga (Λ). En todos los experimentos se ha utilizado el valor promedio de dichos análisis químicos una vez que se estableció en cada experimento el equilibrio dinámico del sistema.

En líneas generales, en las condiciones estudiadas se han obtenido unas reducciones en el contenido salino de la disolución en torno a $0.9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ para el Picatif BP10 y de $0.7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ para el

YP80F, señal indicativa de que la celda de flujo adaptada con electrodos de mayor carga másica permite alcanzar suficiente grado de desionización como para caracterizar el sistema química y eléctricamente.

En la Figura III. 22 se muestran las prestaciones de las celdas de flujo ensayadas a una densidad de corriente de $5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ en función del voltaje máximo aplicado para los dos tipos de carbón activado usado en los electrodos.

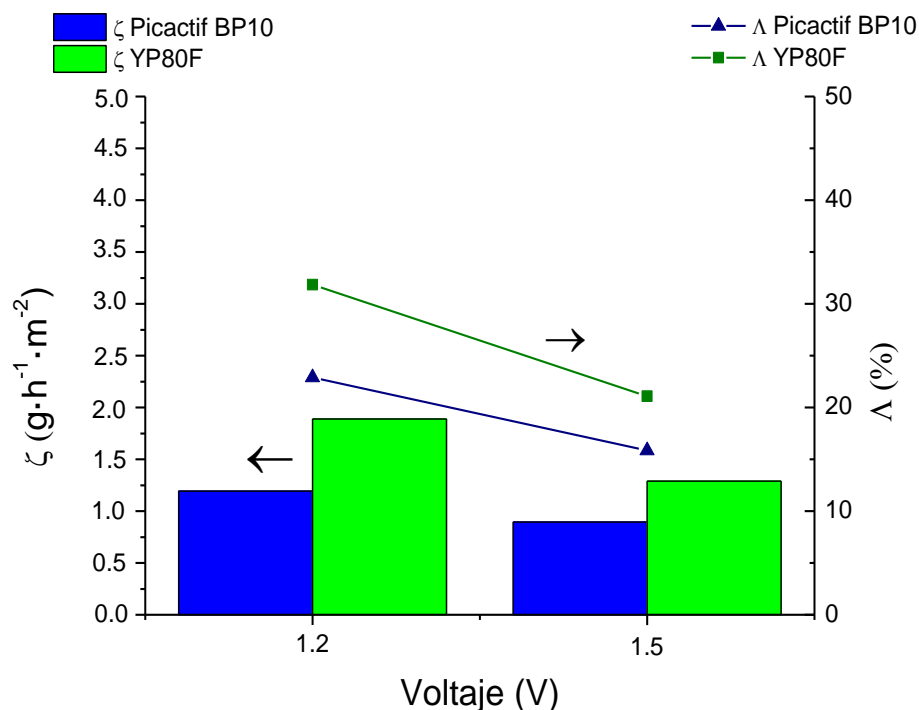


Figura III. 22. Velocidad de desalinización por unidad de superficie de electrodo (Izqda.) y eficiencia en carga (Dcha.) frente a 1.2 y 1.5 V. Test 2.

Los bajos valores de eficiencia, inferiores al 20 % en todos los casos, indican que bajo las condiciones estudiadas, y con el tipo de celda utilizado la mayor parte de la energía no se gasta en la adsorción de iones sino que probablemente se consuma en reacciones parásitas o en resistencias eléctricas del sistema. Esto parece razonable teniendo en cuenta que la celda de laboratorio usada en estos experimentos contiene componentes que no han sido optimizados para la aplicación del tratamiento de aguas salobres, como los electrodos y los distribuidores de flujo. El comportamiento de la eficiencia tiene impacto también en la velocidad de desionización, medida en términos de gramos de NaCl por hora retirados de la disolución en base al área geométrica del reactor. Sin embargo, no resulta fácil establecer una correlación entre ambos parámetros ya que la resistencia del reactor provoca que se alcancen antes los valores de voltaje máximo dando lugar a ciclos de menor duración.

Con ambos tipos de carbón activado, al subir la tensión máxima de celda de 1.2 a 1.5 V la velocidad de eliminación de iones se reduce, de 1.2 a 1.0 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$ en carbón activado Picatif BP10 y de 1.7 a 1.2 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$ para el carbón activado YP80F, mientras que la capacidad de los electrodos ronda en todos los casos el rango de $4.5 \pm 0.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Que este valor sea constante sugiere que, a pesar de aumentar la tensión de corte de la desionización de 1.2 a 1.5 V las prestaciones del sistema están delimitadas esencialmente por la capacidad de adsorción de sal de los electrodos que lo conforman.

Estos resultados indican que extender el voltaje de la celda más allá de 1.2 V provoca la aparición de reacciones secundarias ya que la energía aplicada en la carga se invierte en dichas reacciones y no en la adsorción-desorción de iones haciendo disminuir la eficiencia energética que cae ligeramente para Picatif BP10 de 20 a 15 %, y sufre una reducción más significativa para la celda ensamblada con carbón activado YP80F, de 30 a 20 %.

Además de las reacciones de descomposición del agua, existen otras reacciones faradáicas que pueden tener lugar en los electrodos positivos y en los negativos al aumentar la diferencia de tensión del sistema. Las más comunes y relevantes que pueden darse en dispositivos de desionización capacitiva son la reacción de formación de peróxido de hidrógeno, que puede conllevar a la formación de agua o la oxidación del propio carbón de los electrodos [16]–[19]. Para minimizar la probabilidad de que tengan lugar estas reacciones, en todos los experimentos realizados en la celda de flujo se ha introducido un burbujeo de argón en el vaso en el cual se recirculaba el electrolito.

Con la intención de controlar de manera aproximada el grado evolución de posibles reacciones parásitas, se ha incorporado un electrodo de referencia de Ag/AgCl a la entrada del reactor y se han monitorizado los potenciales individuales que alcanzan los electrodos positivos (E_{we}) y los negativos (E_{ce}) además del que presenta la celda de desionización (E_{cell}).

En la Figura III. 23 se ha representado la evolución del potencial del electrodo positivo, negativo y el de celda, con el tiempo registrado en los experimentos anteriores.

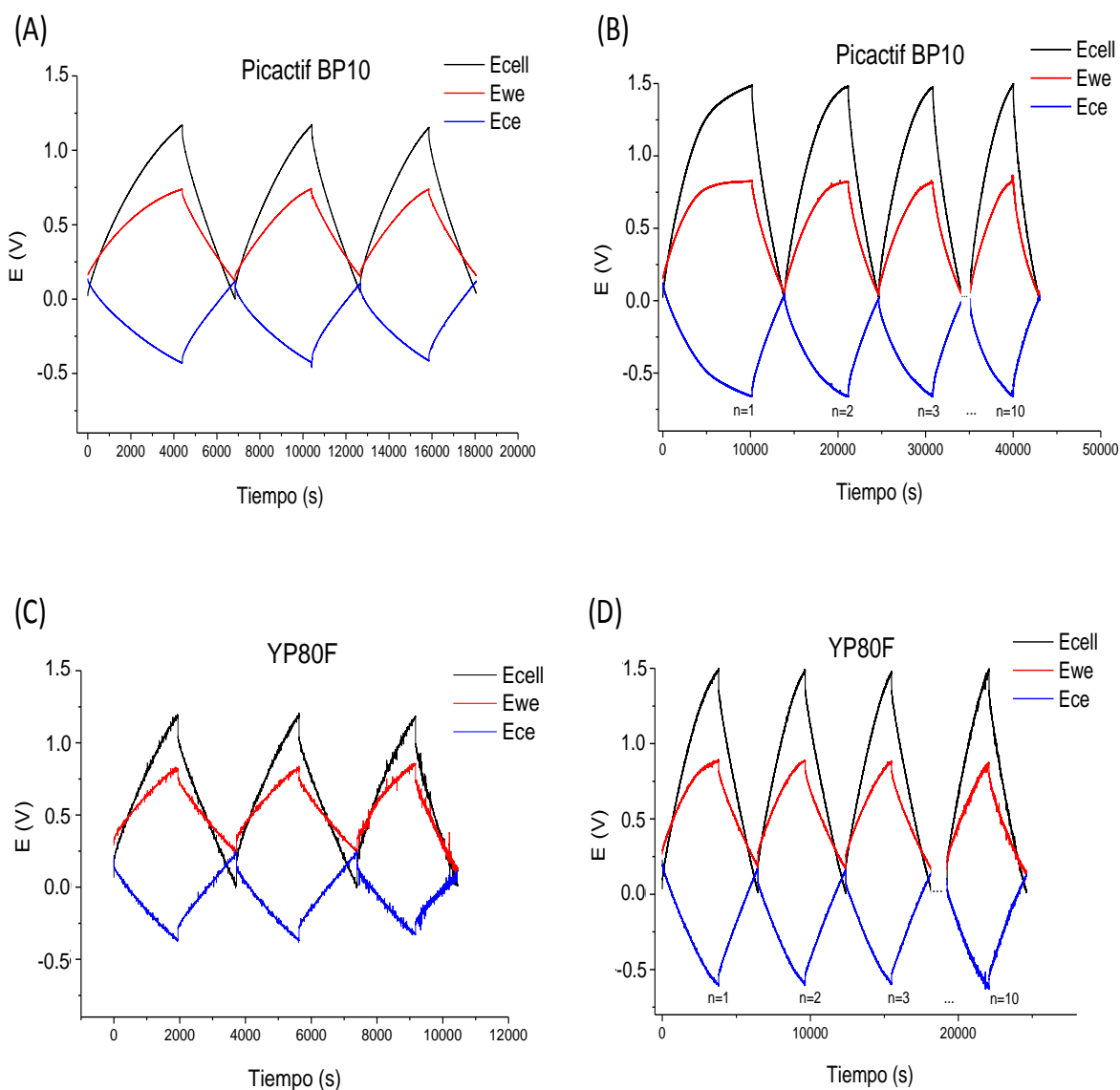
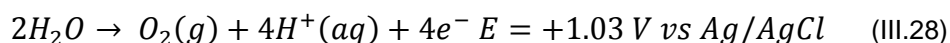


Figura III. 23. Evolución de los potenciales individuales positivo (E_{we}) y negativo (E_{ce}), y potencial de celda (E_{cell}) para distintas celdas de flujo y voltajes de celda máximos frente a Ag/AgCl. (A)-1.2 V Electrodes de Picatif BP10. (B)-1.5 V Electrodes de Picatif BP10. (C)-1.2 V Electrodes de YP80F. (D)-1.5 V Electrodes de YP80F. Test 2.

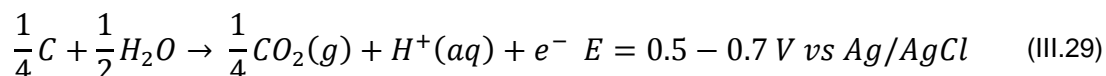
En los cuatro casos, se puede observar cómo durante la carga, el electrodo positivo (E_{we}) evoluciona hacia potenciales oxidantes realizando de forma simultánea la adsorción de cloruros y la desorción de sodios. De forma complementaria, la evolución del potencial del electrodo negativo (E_{ce}) es hacia potenciales reductores haciendo que se adsorban los sodios y se desorban los cloruros. En líneas generales las curvas presentan las formas típicas del comportamiento de los supercondensadores electroquímicos con un salto de tensión inicial debido a la caída óhmica y un

crecimiento del voltaje hasta la tensión máxima, el inverso en la descarga. En los casos en los que el potencial de celda máximo es de 1.2 V (Figura III. 23-A y C) en ambos carbones activados, atendiendo a los potenciales de las reacciones asociadas al electrodo positivo, las de oxidación del agua (III.27) y del carbón (III.28) no tendrían que producirse ya que su potencial es más positivo que el que presenta el electrodo positivo y solo podría estar teniendo lugar la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno (III.29). Estas reacciones se muestran a continuación.

- Reacción de oxidación de agua en el electrodo positivo:

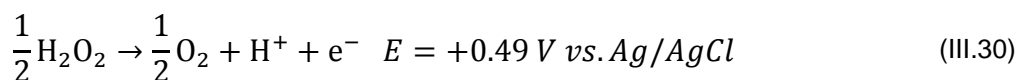


- Reacción de oxidación del carbón:



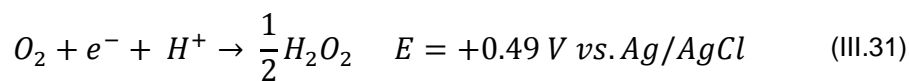
La reacción anterior describe de forma genérica la química del carbón en medio acuoso entre 0.5 y 0.7 V frente a Ag/AgCl. En función de la interacción de los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón con las moléculas de agua, se darán distintas reacciones. Si bien en este trabajo no se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo de la química superficial, es necesario notar que ésta adquiere gran importancia en los carbones activados ya que presentan una mayor o menor funcionalización y control de la misma dependiendo de su síntesis y proceso de fabricación [20].

- Reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno:



No obstante, esta reacción requiere la presencia en el medio del peróxido de hidrógeno, es decir, que en el electrodo negativo también se esté reduciendo el oxígeno disuelto en el agua (III.30) [18]. Esto sucedería en el transcurso de la siguiente reacción.

- Reacción de formación de peróxido de hidrógeno:

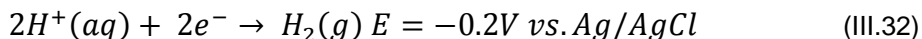


Atendiendo a la evolución del potencial del electrodo negativo, esta reacción podría producirse desde el principio de la etapa de desionización. Sin embargo, al haberse introducido un burbujeo constante de argón durante la experimentación, es de esperar que el oxígeno disuelto en el electrolito se haya retirado en gran medida y se haya minimizado la producción de peróxido de hidrógeno implicando que en el electrodo positivo tampoco tenga lugar la descomposición del mismo. A la vista de los resultados mostrados en la Figura III. 23-A y C, se podría confirmar que dichas reacciones no estarían teniendo lugar ya que no se observa un plateau de voltaje en los valores correspondientes a dichas reacciones. A 1.2 V en el electrodo negativo se podría estar llevando a cabo la reducción de protones hasta que el valor del potencial superase el de la reacción, momento en el cual dejaría de tener lugar [21].

En los ensayos donde se estableció 1.2 V como voltaje máximo (Figura III. 23-A y C) solo se han representado los tres primeros ciclos, ya que el resto presentaban los mismos perfiles de evolución de voltaje. Sin embargo, en los experimentos en los que se aplicó 1.5 V de voltaje de celda (Figura III. 23-B y D), se han representado los tres primeros ciclos y el décimo. En estos ensayos se puede observar cómo el primer ciclo presenta una evolución de los potenciales individuales distinta del comportamiento esperado asociado a un supercondensador: en ambos carbones activados, cuando el potencial del electrodo positivo sobrepasa los 0.75 V se pierde la linealidad de las curvas voltaje-tiempo. El cambio en la evolución del voltaje negativo en ese momento también es apreciable aunque se produce de forma menos acusada que en el positivo. Ambos hechos sugieren la existencia de reacciones faradaicas no deseadas en ambos electrodos bajo dichas condiciones de potencial máximo.

En el electrodo positivo, podría estar teniendo lugar la oxidación del carbón que produciría protones y provocaría la acidificación del electrolito [21] y el cambio en los perfiles de carga-descarga no sólo en los tres primeros ciclos sino incluso en el décimo, como también observaron Holubowitch et al. recientemente al llevar la desionización hasta 2 V de voltaje de celda [22]. El voltaje de dicha reacción de oxidación del carbón (III.28) correspondería con los 0.75 V frente a Ag/AgCl. Este valor de voltaje concuerda con el valor de potencial positivo máximo que pueden presentar este tipo de electrodos en medio acuoso neutro de acuerdo a la bibliografía consultada [19]. En trabajos previos, Vaquero et al. presentaron ensayos de supercondensadores usando Picatif BP10 en pasta sobre colector metálico basados en voltametría cíclica. En estos dispositivos se observaron pérdidas en la forma rectangular del voltamperograma para valores positivos de 0.7 V y negativos en torno a -1.1 V estableciendo estos valores como los límites de potencial por encima de los cuales la eficiencia coulombica disminuiría por debajo del 95 % y la densidad de corriente aumentaría rápidamente indicando la presencia de reacciones faradaicas en el electrolito. En el caso de realizar cargas-descargas a corriente constante, la presencia de dichas reacciones se pondría en evidencia por la presencia de un plateau en el voltaje al cual se

producirían. Este aplanamiento del voltaje del electrodo positivo se observa de forma clara en el reactor basado en electrodos de Picatif BP10 (Figura III. 23-B). En el electrodo negativo, el cambio en la tendencia al tener lugar la oxidación del carbón podría deberse a que el aumento en la cantidad de protones en el medio favorece la reacción de reducción de los mismos (III.31).



Lo que parece claro a la vista de las curvas de carga y descarga mostradas en la Figura III. 23, es que estableciendo 1.5 V como potencial máximo entre los terminales de la celda, se favorece la evolución de las reacciones enunciadas anteriormente relacionadas con el peróxido de hidrógeno, especialmente con el carbón activado Picatif BP10 en el cual se observa claramente un plateau durante la carga del sistema. En estos ensayos también se introdujo argón para minimizar dichas reacciones.

Otras posibles reacciones descritas en bibliografía, [16], [19], [21], como las reacciones que involucran la producción de cloro a partir de cloruro no se producirían en ninguno de los potenciales de celda establecidos ya que el electrodo positivo no alcanza 1.16 V frente a Ag/AgCl requeridos en dicha reacción. Tampoco estaría teniendo lugar a ninguno de los potenciales estudiados la oxidación del agua ya que el electrodo positivo tampoco alcanzaría el valor de 1.03 V frente a Ag/AgCl. De alguna manera, la oxidación del carbón estaría previniendo la degradación del electrolito acuoso y se debería observar una disminución en el pH del medio debido principalmente a la oxidación del carbón activado.

Para evaluar estos fenómenos, de forma complementaria al análisis de los perfiles eléctricos, en estos experimentos se llevó a cabo la toma de muestra al inicio y al final de cada etapa para disponer de un seguimiento del pH y de la conductividad de la disolución.

En la Tabla III. 6 se recoge el valor de pH inicial del ciclo 1 (n=1) y los promedios de los pH obtenidos en cada inicio y final de la etapa correspondiente: pH i, hace referencia al inicio del ciclo de carga. pH CDI, es el valor de pH de la muestra desionizada, es decir, al final de la etapa de carga. Este pH también es el que se correspondería con el inicio de la etapa de descarga, y pH Reg, se corresponde con el valor de pH obtenido en el final de la descarga, también denominada regeneración.

Tabla III. 6. pH de las muestras del Test 2.

	1.2 V		1.5 V	
	Picatif BP10	YP80F	Picatif BP10	YP80F
pH i n=1	8.3	8.0	6.8	7.1
pH i	7.7 ± 0.4	7.1 ± 0.8	3.2 ± 0.1	3.3 ± 0.3
pH CDI	6.9 ± 0.5	4.9 ± 1.5	2.9 ± 0.2	2.9 ± 0.2
pH Reg	7.5 ± 0.2	6.6 ± 0.6	3.2 ± 0.1	3.4 ± 0.2

Los resultados indican que en condiciones de potencial de 1.2 V el pH no varía significativamente y se mantiene alrededor de 7, excepto en el caso de las muestras asociadas al final de la etapa de carga (pH CDI) correspondientes al YP80F cuyo valor promedio obtenido fue de 4.9 con un error asociado era muy alto en comparación con el resto. Este valor seguramente está asociado a error experimental en la medida de pH de alguna muestra. En cuanto a los valores obtenidos en los ensayos realizados hasta 1.5 V, hay que resaltar la diferencia en el pH inicial presentado en el primer ciclo y los iniciales obtenidos como valor promedio en los restantes ciclos de carga-descarga. En ambos carbones, el electrolito presentaba al inicio de la primera etapa de carga un valor neutro característico de las disoluciones de NaCl en medio acuoso. Las siguientes muestras iniciales de los ciclos consecutivos indican que el electrolito se había acidificado. Además, hay que destacar que en las muestras asociadas al final de la etapa de carga y de la regeneración, dicha acidez se mantenía, poniendo en evidencia la presencia de una reacción secundaria irreversible que tiene lugar desde el primer ciclo y que condiciona las prestaciones del resto de ciclos al haber modificado la naturaleza del electrolito por la presencia de protones.

Estas caídas de pH detectadas en la disolución en el primer ciclo de desionización pasando, en líneas generales, de un valor inicial de 7 a 3 tras alcanzar 1.5 V, resultan coherentes con un plateau en el voltaje de los electrodos positivos de Picatif BP10 cuando se superan los 0.75 V (ver Figura III. 23-B). En el caso de electrodos basados en YP80F, la reacción de oxidación del carbón se pone en evidencia por el cambio notorio en el pH entre el ciclo 1 y el resto, pese a que en la Figura III. 23-D no se establece un plateau de voltaje tan acusado como en el caso del Picatif BP10 aunque sí se aprecia un cambio en la linealidad entre el voltaje y el tiempo.

La conductividad iónica (κ) en las muestras también se midió para ver el posible efecto de los cambios en el pH. En la Tabla III. 7 se han incluido dichos valores de conductividad medidos de cada muestra. De forma análoga al pH, los subíndices empleados para la conductividad hacen referencia al inicio de la etapa de carga (i), del final de la desionización (CDI) y del final de la regeneración o etapa de descarga (Reg).

Tabla III. 7. Conductividad iónica($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) de las muestras del Test 2.

	1.2 V		1.5 V	
$\kappa(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	Picatif BP10	YP80F	Picatif BP10	YP80F
$\kappa_i n=1$	15.0	14.0	15.0	14.7
κ_i	14.7 ± 0.3	13.9 ± 0.6	14.8 ± 0.2	14.5 ± 0.2
κ_{CDI}	14.3 ± 0.1	14.0 ± 0.2	14.6 ± 0.2	14.3 ± 0.2
κ_{Reg}	14.6 ± 0.1	14.1 ± 0.3	14.8 ± 0.2	14.4 ± 0.2

Los resultados indican que generalmente la adsorción de iones provoca un descenso en la conductividad de la disolución acuosa de entre 100 y 200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, y que al final de la etapa de regeneración se recupera. Sin embargo, las diferencias son muy pequeñas lo cual pone de manifiesto la necesidad de corroborar el grado de desionización mediante análisis químico de la disolución.

Para evaluar que la disminución en la velocidad específica de desionización se debe al incremento del voltaje y las reacciones faradáicas asociadas al mismo y no a que se aumente el tiempo de carga para alcanzar dicho voltaje, se han calculado las capacitancias asociadas a la cantidad de iones sodio e iones cloruro determinadas por cromatografía iónica.

La capacitancia que presenta el sistema se relaciona de forma directa con los iones que forman la doble-capa electroquímica, es decir, en el caso de la desionización capacitiva, con los iones electroadsorbidos. La suma de las capacitancias individuales asociadas a cada ión debe aproximarse al valor de capacitancia total del sistema obtenido mediante la ecuación III.6 incluida en el apartado de Metodología. A partir de la definición de la capacitancia y la Ley de Faraday, se ha calculado la capacitancia individual de un ión, C_i , asociada a los moles de iones desionizados aplicando la siguiente ecuación:

$$C_i(F) = \frac{q_i(C)}{V_p(V)} = \frac{\text{mol}_i \cdot n \cdot F(C)}{V_p(V)} \quad (\text{III.33})$$

Donde $q_i(C)$, es la carga del ión. Dicha carga se calcula en base a los moles del ión, mol_i , que se han obtenido aplicando el balance de materia, n , la valencia del ión ($\text{mol}_e \cdot \text{mol}_i^{-1}$) y la constante de Faraday $96485 \text{ F}\cdot\text{mol}_e^{-1}$, V_p es el voltaje promedio de la etapa de carga, calculado mediante el producto entre el área bajo la curva voltaje-tiempo en la carga y el tiempo empleado en la misma.

De esta manera, se ha calculado el porcentaje de la capacitancia total conseguida en la carga del supercondensador que corresponde a la adsorción de los iones de interés, en este caso

Na^+ y Cl^- . En la Tabla III. 8 se han incluido los valores de dichas capacitancias individuales, su suma, la capacitancia total del sistema y el porcentaje de capacitancia que representan estos iones respecto de la capacitancia total.

Tabla III. 8. Valores de capacitancia asociada a iones Na^+ y Cl^- y porcentaje de capacitancia (Test 2).

		$C_{\text{Na}}(\text{F})$	$C_{\text{Cl}}(\text{F})$	$\Sigma C_i(\text{F})$	$C_T(\text{F})$	$\Sigma C_i/C_T(\%)$
Picatif BP10	1.2 V	55.4	54.2	109.6	172.9	63
	1.5 V	53.5	58.4	111.9	198.9	56
YP80F	1.2 V	47.4	39.1	86.5	103.1	86
	1.5 V	30.0	39.2	69.2	119.5	58

En ambos carbones activados al trabajar a 1.5 V, la contribución de los iones sodio y cloruro a la capacitancia total disminuye ya que, aparte de estos iones, podrán estar teniendo lugar adsorciones y desorciones de protones e iones hidroxilo generados en dichas reacciones secundarias, o procesos de desorción de co-iones en los electrodos de la misma carga que los iones. Estos resultados también ponen en evidencia que las medidas de capacitancia específica, pese a ser un parámetro indicador de las posibles prestaciones de desalinización de un electrodo, pueden no ser del todo fiables sobre todo en condiciones en las que el voltaje de operación es elevado pudiendo estar contribuyendo a su valor la electroadsorción de iones distintos de los que se quiere adsorber.

En las condiciones donde existe variación de pH, establecer un balance fiable de iones resulta complejo y habría que implementar en el sistema un registro continuo del pH, de la conductividad y una toma de muestras durante toda la etapa y de esta manera realizar un balance preciso para determinar el grado de impacto de estos procesos.

A la vista de los resultados, no se han ensayado voltajes de celda superiores pese a que en bibliografía se han llegado a reportar 1.8 V y 2 V [24], [25].

Aun operando en condiciones de tensión relativamente suaves, como 1.2 V de voltaje máximo entre bornes, la eficiencia dinámica durante la desionización es significativamente baja en la mayoría de los ensayos efectuados. En ese sentido, parte de la energía se puede estar invirtiendo en vencer procesos resistivos relativos a las propiedades intrínsecas del dispositivo, como generación de calor por efecto Joule debido a una distribución irregular de la corriente eléctrica en el sistema. Esta energía se puede estimar a partir de la tensión necesaria para superar la caída óhmica del sistema. Así, el porcentaje de dichas pérdidas en el caso de la utilización de electrodos de Picatif BP10 en pasta es de 13 %, siendo un 5 % asociado a la generación de calor,

y de un 22 % en el caso de los electrodos de YP80F siendo un 15 % correspondiente al efecto Joule.

Si comparamos estos valores con los mismos obtenidos con los electrodos de Picatif BP10 depositados como una sobre lámina de titanio mostrados en el apartado 4.1 con electrodos en forma de pasta de carbón se observa un incremento considerable de estos porcentajes ya que, bajo las mismas condiciones de densidad de corriente, los electrodos preparados como un película fina presentaban solamente un 6 % de pérdidas por calor.

Este aumento de las pérdidas óhmicas resulta coherente con los resultados de las voltametrías cíclicas mostradas en el Capítulo 3 en los que se muestra un aumento en la resistencia al utilizar electrodos de pasta de carbón. Este efecto puede estar asociado a las características de la interfase substrato-carbón, que se puede esperar que sea mejor en el caso de conformar películas muy finas de carbón. También puede deberse a la mala conducción del material carbonoso que conforma la pasta desde el substrato metálico que sirve como colector de corriente a la superficie del electrodo a lo largo del grosor del mismo, trayectorias además de muy diferente recorrido si se trata de una película fina de carbón que si se trata de un electrodo de aproximadamente 800 μm de grosor total.

Sin embargo, estos porcentajes no permiten justificar toda la energía que se pierde en el sistema y que provoca baja eficiencia dinámica. Por tanto es probable que también se esté invirtiendo una parte considerable de la energía durante la desionización en la carga en la adsorción-desorción de co-iones, esto es energía que se gasta en desorber iones que están adsorbidos en el electrodo que está polarizado con su misma carga, por lo que tienen que desorberse y recorrer la cámara electrolítica hasta adsorberse en el electrodo que está polarizado con la carga inversa. Esto ha sido estudiado en trabajos anteriores y ha sido establecido como una posible fuente de pérdidas energéticas del proceso de desionización [5][19][20].

Además, la fluidodinámica del sistema puede tener un efecto considerable en la gestión energética del dispositivo ya que es probable que exista un porcentaje de iones que pese a verse atraídos hacia la superficie de los electrodos sean retirados del sistema debido a las trayectorias de flujo del electrolito y al transporte de materia macroscópico que tiene lugar en el seno del electrolito. Los iones que están contenidos en el electrolito se ven sometidos a dos fuerzas que no tienen por qué complementarse y dar lugar a un efecto sinérgico: la fuerza de atracción a la superficie de los electrodos y por otro lado la fuerza debida a los gradientes salinos y al transporte de materia macroscópico que se establece en un fluido al estar en recirculación. De esta manera, pese a que se esté invirtiendo una energía en la carga del desionizador, provocando que se polarice la superficie de los electrodos y que los iones sodio y cloruro se vean atraídos a la superficie de los mismos, puede ocurrir que una vez adsorbidos, se desorban por el movimiento del

electrolito en la celda de flujo y que la circulación del electrolito afecte a la esfera de solvatación del ión haciendo que dicho ión no se electroadsorba de manera efectiva. En función de las propiedades superficiales de los electrodos, y por lo tanto, de las propiedades texturales de los carbones activados puede ser que el régimen de circulación del electrolito entre los electrodos afecte a las prestaciones de desionización.

Todos estos procesos no deseados podrían justificar que buena parte de la energía empleada en desionizar se desperdicie, provocando un consumo de energía que no se traduce de forma efectiva en la adsorción de las especies de interés en los electrodos. Esto tendrá impacto en un parámetro crítico en los procesos de tratamiento de aguas, los kWh de energía consumida por metro cúbico de agua tratada.

4.2.2. Influencia de la variación del caudal

Para evaluar cómo afecta el caudal tanto en la velocidad de desionización como en las eficiencias energéticas del sistema, se han utilizado las celdas de flujo ensayadas anteriormente y se han llevado a cabo experimentos a tres caudales distintos fijando 1.2 V como el potencial de trabajo más adecuado para favorecer las reacciones de adsorción de iones y $5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ como densidad de corriente tanto en la etapa de carga como en la de descarga. Las condiciones de estos experimentos se incluyeron en la Tabla III. 4 del apartado de Metodología, correspondiéndose con los experimentos que se definen como Test 3.

Para la selección de los caudales estudiados es importante considerar que durante la circulación de la disolución en el interior de la celda se produce una reducción en el contenido de los iones en disolución a lo largo de la carga asociado con la adsorción de los mismos en la superficie del electrodo. El caudal mínimo necesario será aquel que permita que el transporte de especies de sodios y cloruros hacia la superficie del electrodo no se convierta en una etapa limitante. Dicho caudal se denomina *caudal estequiométrico* ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) y depende esencialmente de dos factores; el contenido iónico de la disolución y la intensidad de corriente. La ecuación que determina el caudal estequiométrico puede escribirse como sigue:

$$\text{Caudal estequiométrico } (\text{L}\cdot\text{min}^{-1}) = \frac{I \cdot N}{F \cdot [\text{NaCl}] \cdot n} \quad (\text{III.34})$$

Donde, $I(\text{A})$ es la intensidad establecida en un compartimento de la celda, N hace referencia al número de compartimentos del dispositivo de desionización, F es la constante de Faraday expresada como $1,608 \text{ A}\cdot\text{min}\cdot\text{mol}^{-1}$, $[\text{NaCl}]$ es la concentración de cloruro de sodio ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y n es el número de electrones intercambiados ($\text{mol e}^{-}\cdot\text{mol}^{-1}$) en la electrosorción. Esta ecuación permite establecer, en unas determinadas condiciones de intensidad de corriente, los

moles por minuto estequiométricos de iones Na^+ y Cl^- que hay que alimentar en un compartimento del dispositivo de CDI, para que el transporte de los mismos sea suficiente.

En estos experimentos donde se aplicaron $5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ y en los que se consideró una variación de la concentración de iones de $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, es decir, la menor concentración que va a circular en la celda es $14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, el valor del caudal estequiométrico calculado es $0.013 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Este valor se debe comparar con el del caudal de operación que se establece en un compartimento de manera que, al haberse establecido la conexión hidráulica en paralelo, el caudal de operación se divide entre el número de compartimentos.

En la Tabla III. 9. se han incluido los valores de caudal de operación ensayados, los asociados a cada compartimento, y la relación entre el caudal del compartimento y el estequiométrico, incorporado en la Tabla III. 9 como R.

Tabla III. 9. Caudal de operación establecido en el dispositivo, en celda y la relación (R).

Caudal Operación ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Caudal Operación Compartimento ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	R
30	3	231
90	9	693
120	12	924

Este análisis indica que en las condiciones establecidas con estas celdas de flujo, el caudal es entre 200 y 900 veces superior al valor estequiométrico, indicando que las especies iónicas presentes en la disolución no se van a agotar durante el transcurso de la carga. Por otro lado, se tuvo también en consideración que caudales de recirculación demasiado elevados pueden dar lugar a que los iones no estén el tiempo suficiente en el interior de la celda como para verse atraídos por la polarización de los electrodos y se reduzca el grado de desalinización. Por ello, se limitó el caudal a $120 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Las curvas de voltaje frente a tiempo obtenidas con estos experimentos (no mostradas en esta memoria) presentaron la misma forma que en experimentos anteriores indicando que las condiciones dinámicas dentro del reactor no provocan cambios en el comportamiento capacitivo del sistema.

Se han obtenido unas reducciones en el contenido salino de la disolución de aproximadamente $0.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ en todas las condiciones estudiadas, que junto con el volumen empleado y la duración de las etapas de carga y descarga han permitido calcular la velocidad de desionización como para caracterizar químicamente el sistema.

En la Figura III. 24 se muestran los resultados de velocidad específica de desionización por unidad de superficie de electrodo, la capacidad de adsorción de sal y de eficiencia dinámica en la etapa de desionización, en función del caudal de recirculación del electrolito para las dos celdas de flujo ensayadas a $5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ y basadas en electrodos de carbones activados Picactif BP10 e YP80F.

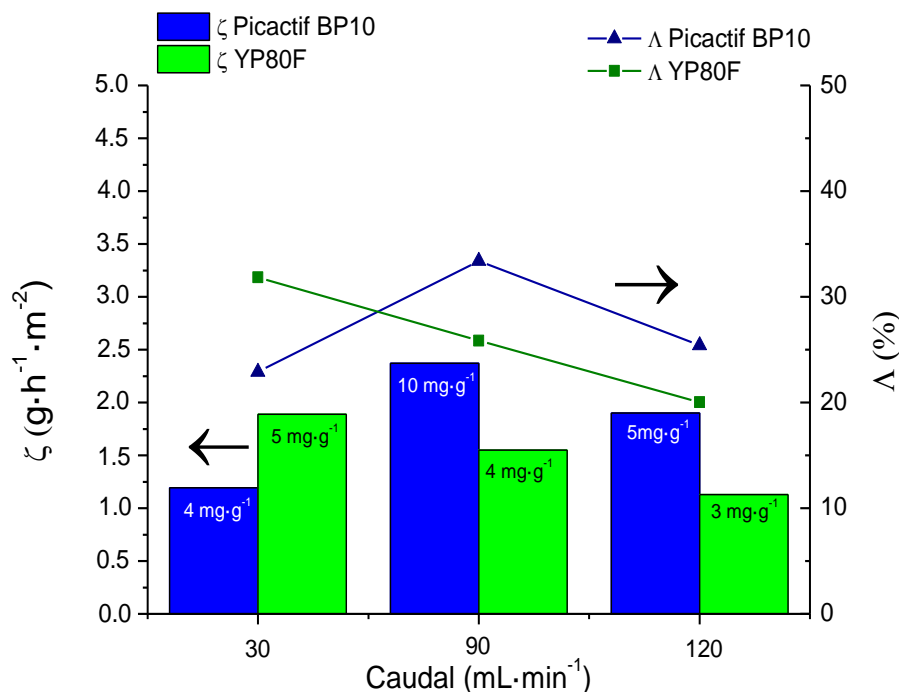


Figura III. 24. Velocidad de desionización (Izqda.) y eficiencia en carga (Dcha.) en función del caudal de recirculación del electrolito. Test 3.

Los resultados indican que ambas variables: el tipo de carbón activado de los electrodos y el caudal de la disolución salina entre los electrodos, condicionan el grado de desalinización, la capacidad de adsorción de sal de los electrodos y la eficiencia energética. Para la celda ensamblada con electrodos preparados con Picactif BP10 la velocidad de eliminación se reduce a $1.2 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ en condiciones de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y se alcanzan valores de $2.0 - 2.4 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ para caudales mayores. En el caso del dispositivo con electrodos de YP80F, se observa que dichas prestaciones se ven fuertemente condicionadas por el caudal empleado de tal manera que pasar de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a $120 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ supone una disminución en torno a un 50 % en el grado de desionización, de 2.0 a $1.0 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$.

Encontrar una relación lineal entre la velocidad de desionización y las condiciones dinámicas de operación para los dos tipos de celdas estudiados no resulta sencillo. Lo que parece claro es que ambos tipos de carbón activado muestran una correlación directa de manera que

según aumenta la eficiencia energética también lo hace la velocidad de desionización. Lo cual es coherente con la capacidad de adsorción de sal de los electrodos, expresado en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, que para ambos tipos de material activo aumenta con la eficiencia y con la velocidad de desionización.

Parece claro que modificando las condiciones de recirculación del electrolito mediante la variación del caudal, se observan cambios en la eficiencia de la celda de flujo, lo que resulta singular es que para la celda ensamblada con electrodos de Picatif BP10 aumentar el flujo de líquido permita alcanzar buenas prestaciones tanto de eficiencia energética como de velocidad de desionización, y para los electrodos de YP80F empeore. Este comportamiento podría explicarse por las diferentes propiedades texturales de dichos carbones activados [21]. El carbón activado YP80F presenta una contribución mayoritariamente de microporos mientras que el Picatif BP10 posee microporos pero también un porcentaje importante de mesoporos (ver Capítulo 3). La presencia de estos últimos tipos de poros permite una mayor rapidez del proceso por lo tanto es de esperar que, en condiciones donde se establezcan velocidades altas de circulación de electrolito, los mesoporos tengan una contribución importante en la cantidad de iones adsorbidos y se favorezca la difusión de los iones solvatados. Contrastando así con los posibles impedimentos estéricos que podrían tener lugar en los microporosa la hora de llevar a cabo dicha electrosorción de iones cuando la velocidad de recirculación es elevada [19].

Este particular comportamiento de los carbones activados en función de sus propiedades texturales y de las características fluidodinámicas de la celda electroquímica resulta relevante en el sentido de que demuestra la capacidad de los electrodos de usar su estructura porosa bajo diferentes condiciones de capacidad de adsorción de sal en función del caudal de manera que por ejemplo, el carbón activado Picatif BP10 de naturaleza micro y mesoporosa, incrementa la capacidad de 4 a $10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ aumentando el flujo de 30 a $90 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ cuando para carbones activados este parámetro suele situarse, según la bibliografía consultada, entre 10 y $15 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [13]. Esto sugiere que es posible modificar los mecanismos de adsorción de iones significativamente sin cambiar el material electródico permitiendo mejorar las prestaciones de eliminación hasta el doble.

En cuanto a los valores de eficiencias, éstos siguen situándose en valores inferiores al 40 % pese a que en el caso del Picatif BP10 se han aumentado ligeramente. Esto es indicativo de que las principales fuentes de pérdidas energéticas no están relacionadas con la fluidodinámica del sistema.

En la Figura III. 25 se muestra la evolución del potencial durante el proceso de carga y descarga de aquellos experimentos donde se han conseguido las mejores prestaciones para cada uno de los carbones activados estudiados, en condiciones de caudal de $90 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y de densidad de corriente de $5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ en el caso del Picatif BP10 y $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y $5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ para el YP80F.

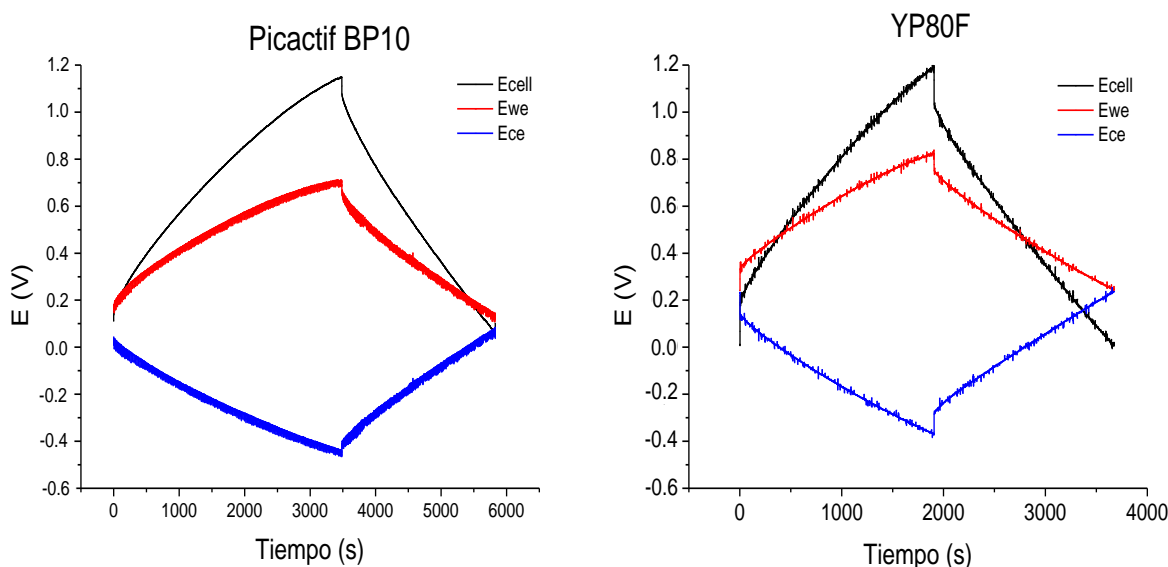


Figura III. 25. Monitorización Potenciales Picatif BP10 (Izqda.) y YP80F (Dcha.).

Los resultados muestran la dependencia lineal entre el voltaje-tiempo presente en ambos sistemas, característica del comportamiento de un supercondensador y de la formación de la doble-capa electroquímica sin que existan zonas donde el potencial se mantenga constante que pongan en evidencia la presencia significativa de una reacción tipo redox y su influencia en los perfiles de voltaje para ninguna de las celdas ensayadas.

En el caso del YP80F el perfil de carga-descarga presenta más ruido en la señal registrada por el potenciostato. Esto puede estar influenciado por la presencia de microporos y de una mayor resistencia que hacen que los potenciales en la superficie del electrodo cuando se monitorizan en condiciones de recirculación del electrolito sufran mayores fluctuaciones.

A partir del salto de voltaje al inicio de cada etapa, desionización y regeneración, se puede deducir que la celda de flujo ensamblada con electrodos preparados con YP80F presenta una resistencia óhmica ligeramente mayor, de $0.17 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ frente a $0.11 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ del sistema ensamblado con Picatif BP10 (ver datos en la Tabla III. 10.). Por lo tanto, si en la celda electroquímica sólo cambiamos el material activo y se fijan las demás condiciones experimentales, la diferencia entre las resistencias de los diferentes compuestos puede ser debida principalmente a cambios en las prestaciones eléctricas de los carbones activados de los electrodos. Esto resulta coherente con los fenómenos descritos anteriormente en los que una mayor presencia de microporos puede afectar a la resistencia del sistema en condiciones de recirculación de electrolito. También puede ser debida a un deficiente contacto entre el electrodo y el colector de corriente que dificulte el transporte de electricidad, reduciendo la eficiencia energética.

Al no haber presencia aparente de reacciones secundarias, los valores bajos de eficiencia dinámica se podrían asociar a un posible efecto del caudal en la caída óhmica del sistema como se observó en el estudio publicado por Zhao et al.,[22], donde utilizaban una celda de desionización con membranas de intercambio iónico (MCDI) y un rango de caudales similar al empleado. Al contrario, en las celdas de desionización empleadas en la presente tesis doctoral no se ha observado una modificación significativa en la caída óhmica ante variaciones en el caudal y, por lo tanto, no se aprecian variaciones en los valores de ESR asociada a la carga en ninguna de las celdas de flujo empleadas, como se muestra en la Tabla III. 10.

Tabla III. 10. ESR en función del tipo de carbón activado y del caudal establecido.

Q (mL·min ⁻¹)	ESR (kΩ·cm ²)	
	Picatif BP10	YP80F
30	0.11 ± 0.01	0.19 ± 0.04
90	0.11 ± 0.03	0.17 ± 0.04
120	0.09 ± 0.02	0.17 ± 0.03

La principal razón para haber obtenido una tendencia constante en la caída óhmica independientemente del caudal empleado en comparación con los resultados publicados por Zhao et al.,[22], es que en las celdas de flujo estudiadas en el presente estudio no se emplearon membranas de intercambio iónico. W. Tang et al. postulan que se requiere un mayor tiempo para alcanzar el equilibrio en la adsorción y en la regeneración en los dispositivos de MCDI en comparación con la CDI, debiéndose a que en los primeros se dificulta en cierto grado el transporte de iones desde el compartimento interelectródico hacia el electrodo y viceversa [18]. Este elemento del sistema puede ser más sensible a los cambios en la circulación del fluido de manera que, dependiendo de las condiciones de circulación del electrolito en las zonas cercanas a la membrana, también se dificulte el paso de iones a través de ellas, haciendo que la caída óhmica varíe y por lo tanto la ESR del dispositivo.

Otra posible explicación es que la distribución del electrolito en la celda de flujo empleada en esta tesis doctoral sea más uniforme en comparación con otros dispositivos utilizados en bibliografía. Un parámetro indicativo de la existencia de una distribución no uniforme del electrolito es la existencia de variaciones en la caída óhmica, y por lo tanto en la ESR, en función del caudal aplicado. Una vez que se ha verificado que la caída óhmica no se ve afectada por el caudal, se podrían asociar las ineficiencias energéticas del sistema a la adsorción-desorción de co-iones [15][16][26].

A continuación se destacan los principales resultados obtenidos en este estudio de celdas de flujo basadas en electrodos de carbones activados sobre titanio:

- Se ha podido establecer que, para los dos carbones activados estudiados, operar a tensiones superiores a 1.2 V favorece la presencia de reacciones secundarias destacando la reacción de oxidación del carbón haciendo que la velocidad de desalinización se limite a 0.8 y 1.2 g·h⁻¹·m⁻².
- El tamaño de poro y la superficie específica son determinantes para las prestaciones de adsorción de los electrodos, de modo que se han podido asociar las propiedades texturales de los carbones activados empleados con su capacidad de adsorción en diferentes condiciones de caudal de manera que, el carbón activado YP80F de naturaleza esencialmente microporosa, presenta poca accesibilidad al poro y, por tanto, un aumento en el caudal de operación no implica grandes cambios en la velocidad específica de desionización, que es lo que uno podría esperar dada la mejor difusión de iones. Con materiales con un tamaño de poro más grande, como por ejemplo el carbón activado Picatif BP10, que presenta una combinación de micro y mesoporosidad, los poros permiten mayor accesibilidad, y aunque resulta difícil correlacionar el flujo con la capacidad de adsorción es posible adaptar ambos factores como para obtener mejores prestaciones en ciertas condiciones, como caudales intermedios, obteniendo 2.4 g·h⁻¹·m⁻² y cerca de un 35 % de eficiencia, destacando además en este caudal una capacidad de adsorción de sal de 10 mg·g⁻¹, mientras que en el resto de los casos, ninguno de los dos carbones superaban 4.5 mg·g⁻¹.
- La eficiencia energética del proceso de adsorción está por debajo de los valores esperados para un sistema electroquímico con una disolución de baja resistividad. A pesar de que se han explorado diferentes variables como la tensión entre bornes, el flujo volumétrico y la densidad de corriente, no es posible mejorar la correlación entre la cantidad de sal retirada de la disolución y la energía consumida más allá de un 35 % de eficiencia.
- En el caso de los electrodos de Picatif BP10 la capacidad de adsorción de sales está muy cercana a las mejores prestaciones reportadas en la literatura para carbones activados, de 10 mg·g⁻¹ pero se ha conseguido en unas condiciones muy controladas, esencialmente adaptando el modo de operación de la celda a caudales intermedios, densidades de corriente bajas y tensiones de celda moderadas. Lo cual da una indicación de lo crítico que resulta encontrar el modo de operación adecuado con un carbón activado específico para alcanzar adecuadas prestaciones de desionización.

Teniendo en cuenta estos resultados, el comportamiento de los carbones activados estudiados sugiere que con la desionización capacitiva sería posible establecer estrategias que permitieran por ejemplo, aumentar el voltaje de operación del dispositivo de forma momentánea

para dar respuesta así a puntuales picos de entrada de contaminantes en el líquido a tratar y oxidarlos para su eliminación o modificar el caudal de operación en función de las características texturales de los electrodos. En este sentido, también se podría considerar la adaptación de las características microestructurales de los carbones activados al tamaño de cierto tipo de especies cargadas, y al flujo de líquido dentro de la celda a fin de aplicar la desionización para la eliminación preferente de cierto tipo de contaminantes. Aunque el diseño de estas estrategias está todavía por optimizar, en líneas generales se abre la posibilidad de operar en varios modos de operación relacionados con el voltaje de la celda, el caudal establecido y las propiedades texturales de los materiales que conforman los electrodos.

De los resultados aquí mostrados se podría afirmar que el Picatif BP10, en función de las condiciones de operación, permite alcanzar un rango de eficiencias energéticas, capacidad de adsorción de sal y de velocidad específica de desalinización más amplio. Aunque hay que destacar que sus prestaciones no son excesivamente superiores a las de la celda basada en YP80F. Considerando que los mejores resultados en términos de eficiencias energéticas como en velocidad específica de desalinización; 33 % y $2.4 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ respectivamente, se han obtenido para la celda ensamblada con electrodos de Picatif BP10, se han seleccionado estos electrodos para la realización de los siguientes estudios presentados en esta memoria.

4.3. Celda de flujo basada en electrodos de pasta de Picatif BP10 sobre grafito expandido.

Los ensayos en celda dinámica con sustrato de titanio, que presenta una elevada estabilidad en aguas salobres han permitido evaluar las prestaciones de los materiales activos usados como electrodo sin interferencias debidas a reacciones secundarias originadas en los colectores de corriente en condiciones de elevada salinidad. Sin embargo, utilizar un soporte de titanio a mayor escala puede resultar limitante de cara a comercializar la desionización capacitiva ya que es un material que resulta difícil de adaptar a sistemas de mayor tamaño debido a su elevado coste y que además hay que mecanizarlo para adaptarlo a una forma de malla. Por lo tanto, con la intención de llevar a cabo una prueba de concepto de la tecnología en unas condiciones similares al modo en el que operaría una instalación de CDI en una planta de desalinización y con componentes que estén disponibles comercialmente a un coste adecuado, se ha sustituido el titanio por un sustrato de grafito expandido similar a los que se emplean de forma habitual en otros dispositivos de almacenamiento y conversión de energía.

Teniendo en cuenta que las mejores prestaciones de desalinización para electrodos basados en pasta de Picatif BP10 con titanio como colector de corriente se alcanzaron para un caudal de operación de $90 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, se estableció dicho valor para los siguientes experimentos. Al

mantener el número de compartimentos, el de los elementos pasivos de la celda de flujo (juntas, distribuidores de flujo, tubuladuras, etc) y el tipo de material activado invariables, es de esperar que se produzca un cambio en el valor de la resistencia en serie del dispositivo asociado con el reemplazo del colector metálico [1]. En la Tabla III. 11 se incluyen dichos valores para la etapa de desionización (carga) comparados con los valores obtenidos anteriormente con sustrato de titanio en forma de malla.

Tabla III. 11. ESR asociado a celdas de flujo con colector de titanio y de grafito expandido.

	ESR ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Pica_CP_Ti_Malla	0.11 ± 0.02
Pica_CP_Grafito_Expandido	0.26 ± 0.05

Comparando los valores de ESR, se aprecia que el uso de grafito expandido como colector afecta a la resistencia intrínseca de la celda de flujo aumentando al doble el valor de la ESR. Este aumento puede estar condicionado por el valor de la conductividad eléctrica que presenta el grafito expandido utilizado, $3.0 \cdot 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, dos órdenes de magnitud menor que en el caso de colectores metálicos como titanio $2.4 \cdot 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Teniendo en cuenta el incremento en la resistencia de este prototipo, se han calculado los valores de capacitancia en función de la densidad de corriente aplicada en ensayos de carga-descarga a 1.2 V, para evaluar el posible efecto del reemplazo del titanio en dicha variable. Se ha obtenido un valor de $108 \pm 6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, en un rango entre 7.5 y $15 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ de densidad de corriente aplicada. Este valor está acorde con los obtenidos a lo largo de la presente memoria para electrodos basados en Picatif BP10. Es decir, el valor de la capacitancia específica no se ha visto tan afectado como en el caso de la ESR al usar grafito expandido y además, dicho resultado se mantiene constante en el rango de intensidades de corriente empleado para llevar a cabo la caracterización de esta celda de flujo. Esto muestra además que, pese a haber aumentado la resistencia del dispositivo, el grafito expandido utilizado presenta una conductividad eléctrica suficientemente elevada como para no penalizar la capacitancia de esta celda de flujo y no influye en la capacidad de acumular cargas de dicho carbón activado.

4.3.1. Influencia de la variación de la densidad de corriente aplicada en celda de flujo.

Habiendo concluido que condiciones de operación como son la tensión de celda y el caudal pueden condicionar tan significativamente las prestaciones de desionización del sistema, parece razonable explorar la densidad de corriente para ver si puede convertirse en una herramienta que permita adaptar la movilidad de los iones en una estructura porosa particular a la velocidad del proceso. En ese contexto se ha evaluado la influencia de la corriente en las etapas

de carga y descarga estableciendo tanto el voltaje máximo de celda como el caudal de recirculación del electrolito en $90 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y 1.2 V respectivamente.

Las condiciones de los ensayos realizados se recogen en la Tabla III. 4 de la sección de Metodología. Se hace imprescindible estudiar en qué condiciones de densidades de corriente se alcanzan las mejores eficiencias energéticas sin comprometer la duración de los ciclos de desionización y de regeneración del dispositivo de CDI.

En las condiciones estudiadas se han obtenido unas reducciones en el contenido salino de la disolución en torno a 0.7 y $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ demostrando que la celda permite alcanzar niveles de desionización como analizar químicamente el comportamiento del sistema.

En la Figura III. 26 se muestran los valores de velocidad de desalinización por unidad de superficie de electrodo y la eficiencia en carga frente a la densidad de corriente aplicada durante la carga del sistema.

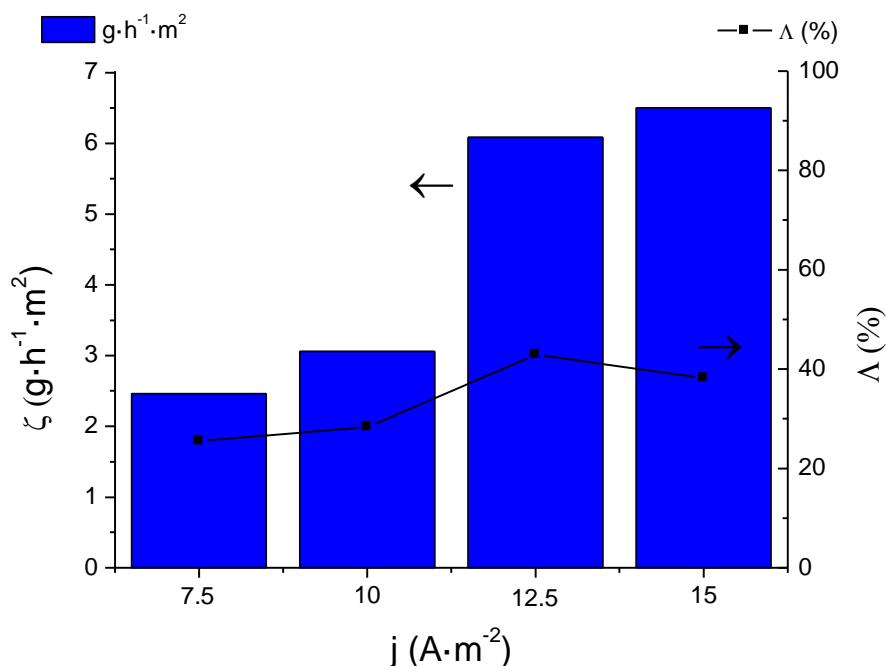


Figura III. 26. Velocidad de desalinización por unidad de superficie de electrodo y eficiencia en carga en función de la densidad de corriente. Test 4.

A la vista de los resultados parece claro que tanto en términos de velocidad específica de adsorción de iones como en eficiencia dinámica, el aumento en la densidad de corriente aplicada tiene efectos positivos, llegando a estabilizar la eficiencia energética en torno a 40 % y la velocidad de retirada de iones alrededor de $6 - 6.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, que significa triplicar las prestaciones obtenidas

anteriormente con sustrato de malla de titanio. En condiciones de operación equivalentes, 5 - 7.5 A·m⁻² y 1.2 V, 90 mL·min⁻¹, ambas celdas presentan 2.5 g·h⁻¹·m⁻². Sin embargo, este resultado pone en evidencia que la velocidad específica de desionización se puede incrementar de forma considerable pasando de 2.5 a 6 g·h⁻¹·m⁻² solamente modificando la densidad de corriente empleada mientras que las condiciones de voltaje de operación y de caudal han mostrado tener un menor impacto en este parámetro.

Esta dependencia de la velocidad de retirada de iones en función de la intensidad establecida en el dispositivo de desionización pone de manifiesto la relación entre la disposición de los iones en la estructura porosa del electrodo en función de dicha intensidad. De manera que, como se observó eléctricamente en el apartado 4.1, densidades de corriente elevadas conllevan a la disposición superficial de los iones haciendo que los ratios de eliminación mejoren. Es de esperar por lo tanto que variaciones en la intensidad de la etapa de descarga puedan tener un efecto considerable en las prestaciones electroquímicas en el tratamiento de disoluciones multiiones y también la estructura porosa de los electrodos.

A la vista de la Figura III. 26, tanto a 12.5 como a 15 A·m⁻² se han obtenido los mejores resultados en términos de velocidad de desalinización entre 6 y 6.5 g·h⁻¹·m⁻². Además, la capacidad de adsorción de sal de los electrodos se ha situado en un valor de 8 mg·g⁻¹ que es una capacidad de adsorción de NaCl dentro de los rangos asociados a los carbones activados a un nivel intermedio [5] sugiriendo que con una adecuada selección de la densidad de corriente sería posible aumentar la velocidad de desionización significativamente.

En cuanto a los resultados de la eficiencia energética, mostrados en la Figura III. 26, a 12.5 A·m⁻² se ha conseguido el valor más elevado, ligeramente superior que a 15 A·m⁻². Este valor se ha conseguido mejoraren comparación con los obtenidos en la celda con sustrato de titanio, destacando que la variación de densidad de corriente tiene un efecto muy significativo en la mejora o empeoramiento en las prestaciones no solo de desionización si no también respecto a la eficiencia energética del sistema. De esta manera se abre la posibilidad de poder operar en diferentes rangos de velocidad de desionización en función de los requerimientos de desalinización del proceso mediante modificaciones en la densidad de corriente establecida.

Teniendo en cuenta que la energía empleada en la etapa de carga (desionización) se invierte principalmente en factores como la compensación de la carga superficial de los electrodos polarizados mediante la formación de la doble-capa, la desorción de co-iones, los fenómenos resistivos intrínsecos del desionizador y la energía requerida por las reacciones faradáicas, el hecho de que la eficiencia dinámica en carga se mantenga en torno al 20 - 40 %, pese al aumento en la ESR podría ser indicativo de que, en función de la intensidad de corriente que se utilice en la

etapa de carga, la desorción de los co-iones puede verse reducida y por lo tanto se compense el aumento de la resistencia.

A voltajes elevados según indican Porada et al. [9] el efecto de la desorción de los co-iones disminuye. Atendiendo a los resultados obtenidos en condiciones de tensión baja, dicha desorción podría depender de la densidad de corriente aplicada: bajas densidades de corriente permitirían que esta desorción se vea favorecida y tenga lugar en mayor medida haciendo que parte de la corriente empleada en la carga se compense con la desorción de los co-iones, al no haber reacciones faradáicas evidentes, y que el rendimiento energético del sistema disminuya.

No obstante, los valores de eficiencia se sitúan en torno al 40 % siendo un valor considerablemente bajo poniendo en evidencia la necesidad de incrementar la eficiencia energética del sistema. Por ello, una de las posibles vías para aumentar la eficiencia energética es minimizar la desorción de co-iones mediante la mejora en la etapa de regeneración modificando la densidad de corriente establecida en dicha etapa de manera que los iones sean completamente expulsados del interior de los electrodos.

4.3.2. Influencia de la variación de la densidad de corriente de descarga en celda de flujo.

Teniendo en cuenta las mejoras en las prestaciones de desionización ante variaciones en la densidad de corriente observadas en el apartado anterior, se han realizado ensayos en los cuales se ha mantenido en la etapa de carga la densidad de corriente que presentaba los mejores ratios de eliminación y de eficiencia, $12.5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, y se han establecido los siguientes ratios entre la densidad de corriente en carga y en descarga ($I_c:I_d$): 12.5:12.5; 12.5:10 y 12.5:7.5 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ (Test 5). El objetivo principal de estos ensayos ha sido mejorar la secuencia de adsorción y desorción de iones, que generalmente se rigen por cinéticas diferentes, mediante la adaptación de las densidades de corriente en carga y descarga a los mecanismos de entrada y salida de iones de los electrodos de forma que los procesos tengan lugar de la forma más eficiente energéticamente.

En la Figura III. 27 se han representado los perfiles de carga-descarga obtenidos en los ensayos variando el ratio $I_c:I_d$.

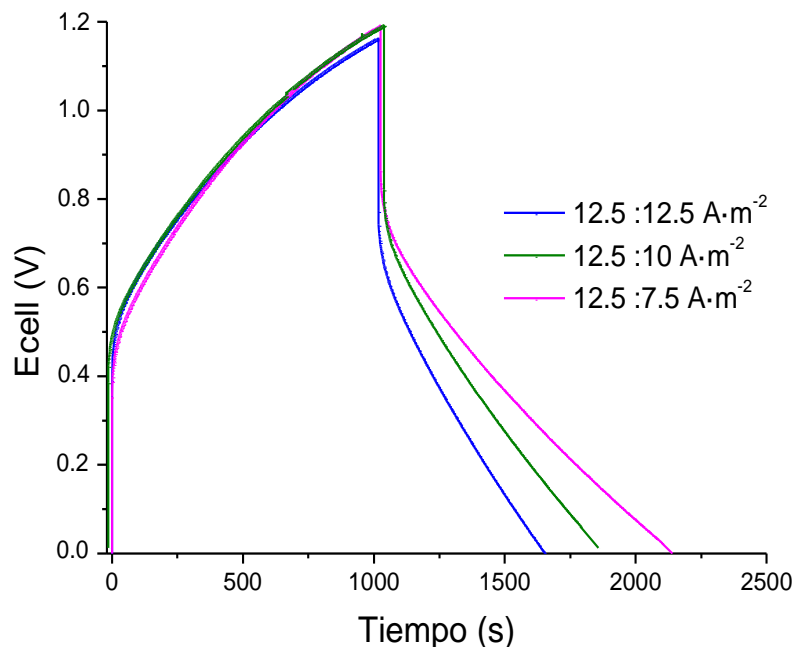


Figura III. 27. Evolución del potencial de celda (E_{cell}) para distintas densidades de corriente aplicadas en la descarga. Test 5.

En los tres perfiles se puede observar que al realizarse la etapa de carga en las mismas condiciones, las variaciones en el voltaje de celda son prácticamente iguales en los tres casos, obteniendo similar salto de tensión, y llegando a la máxima tensión entre bornes en aproximadamente 16 minutos tras iniciar la desionización. Las pequeñas desviaciones en el potencial se pueden justificar por la medida del mismo en condiciones de recirculación de electrolito en la celda de flujo. El cambio en dicho parámetro reduce además la caída de voltaje asociada a procesos óhmicos en la descarga pasando de 0.5, 0.46 y 0.36 V al establecer 12.5, 10 y 7.5 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ respectivamente, resultados coherentes con una ESR de $0.30 \pm 0.09 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. En condiciones de baja densidad de corriente la cinética de la regeneración es más lenta lo que probablemente conlleva a mejorar la difusión de los iones desde el interior de la estructura porosa del carbón hasta el seno de la disolución.

En la Figura III. 28 se han distinguido dos zonas: una amarilla asociada con ensayos en los que la I_c es igual que la I_d (Test 4) separada entre densidades de corriente de 7.5 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ a 12.5 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ y densidades de corriente de 15 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, y una zona azulada en la que se han incluido los resultados de los ensayos donde la I_c se ha mantenido a 12.5 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ y la I_d es menor 10 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ y 7.5 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ (Test 5).

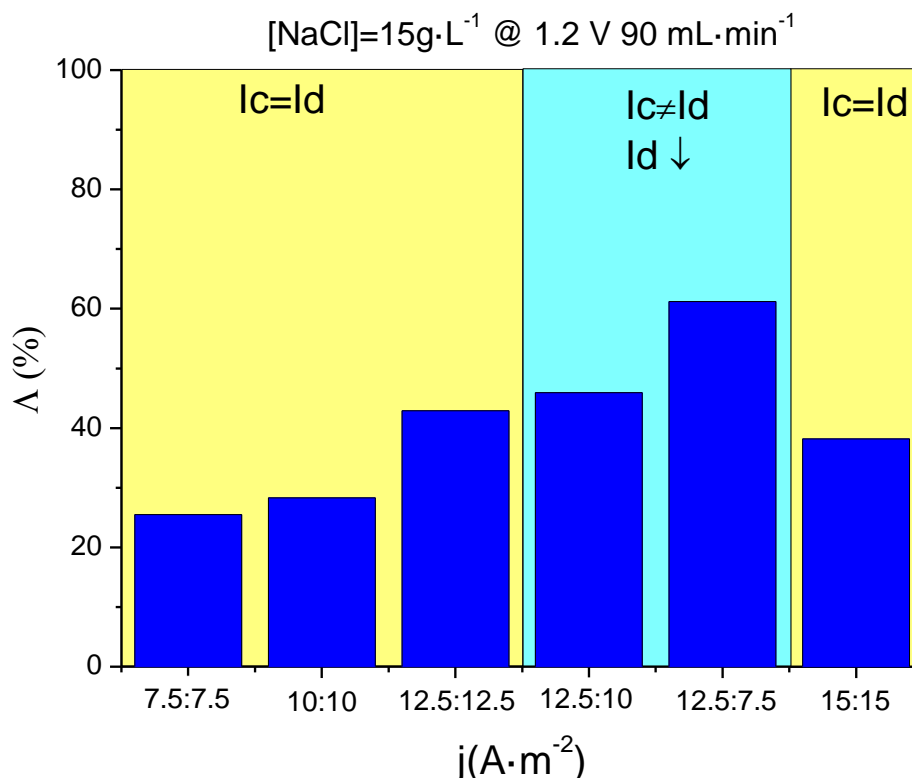


Figura III. 28. Eficiencia dinámica obtenida para distintos ratios $I_c:I_d$. Test 4 y Test 5.

Como se puede observar, optimizando la densidad de corriente en la descarga respecto de la aplicada previamente en la carga es posible mejorar el comportamiento de la etapa de desionización incrementando la eficiencia dinámica y superando la barrera de los 40 % de eficiencia, dedicando prácticamente un 60 % de la energía empleada a la adsorción de iones. En estos ensayos se han alcanzado ratios de velocidad específica de desalinización de $6.1 \pm 0.1 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, asociados a una eliminación de iones de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, demostrando que en estas condiciones las prestaciones de velocidad específica de desalinización no se ven perjudicadas y se consigue aumentar la eficiencia energética.

Esta mejora de las prestaciones energéticas puede deberse a que haciendo la regeneración en condiciones más controladas de corriente se provoquen dos efectos; en primer lugar, menor densidad de corriente en la descarga que facilita una regeneración con tiempos más prolongados, permitiendo que los iones difundan mejor hacia el seno de la disolución, en segundo lugar al hecho de que haya menos iones en el interior de la estructura porosa del electrodo que no se hayan desorbido, esto implica que en el ciclo de carga posterior, al aplicar la densidad de corriente de carga la energía que se va a invertir en la desorción de dichos co-iones será menor en comparación con aquellos modos de operación en los que la regeneración no haya sido completa.

El porcentaje de recuperación de iones establece la relación entre la cantidad de iones que se ha desorbido durante la etapa de regeneración en comparación con los adsorbidos durante la etapa de desionización. Los valores que se obtuvieron según disminuía la I_d fueron 93 %, 95 % y 97 % para $12.5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, $10 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, y $7.5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ respectivamente. Estos porcentajes suponen un aumento respecto de los obtenidos en condiciones en las que las densidades de corriente eran las mismas en carga que en descarga tanto para valores bajos como para valores elevados: en condiciones de $7.5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ se consiguió un 78 % de recuperación de iones, y para $15 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ un 59 %. Es decir, mediante la disminución de la densidad de descarga se consigue aumentar el porcentaje de recuperación de iones y corroborar que al reducir la cantidad de iones en los electrodos tras la regeneración, se disminuye la energía que se invierte, en la etapa de carga consecutiva, en la desorción de lo co-iones mejorando así la eficiencia del sistema. Poniendo de manifiesto la diferente cinética que rigen los procesos de adsorción y desorción al necesitar establecer distintas densidades de corriente en cada etapa para que los iones adsorbidos sean los mismos que los regenerados.

De esta manera se corrobora tanto eléctricamente (ver 4.1. *Celda de flujo basada en electrodos de tinta de Picatif BP10 sobre titanio en lámina*) como químicamente que la electroadsorción de iones se ve favorecida en unas condiciones de corriente distintas de las empleadas en la etapa de descarga y que por lo tanto, los mecanismos de electroadsorción, formación de la doble-capa electroquímica, y los de desorción de iones no son iguales [11]. Este hecho había sido propuesto en 2013 por en por este grupo de investigación [12] como un mecanismo original de funcionamiento de la desionización y resalta de nuevo la necesidad de operar en condiciones de corriente acordes con la etapa que quiera llevarse a cabo esperando que de esta manera se puedan alcanzar mejores valores de eficiencia dinámica.

A continuación se destacan los principales resultados obtenidos en esta prueba de concepto de la desionización capacitiva para el tratamiento de aguas salobres:

- En las condiciones de trabajo empleadas se ha demostrado que los carbones activados presentan una elevada capacidad para retirar iones de disoluciones altamente salobres con materiales y componentes relativamente económicos y fácilmente escalables. Además, se han identificado algunas de las variables operativas fundamentales que se controlarán en los ensayos a mayor escala.
- Los materiales estudiados en este apartado han mostrado una velocidad del proceso elevada, en las mejores condiciones se han llegado a obtener unas prestaciones de

$6 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ con una eficiencia energética en desionización de 60 % y recuperando un 42 % de esa energía durante la etapa de regeneración dando una eficiencia de ciclo de 25 %.

- La adaptación de la densidad de corriente en carga a las características de los carbones activados empleados ha resultado ser clave para mejorar las prestaciones del sistema en términos de $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Para mejorar la eficiencia energética global ha sido necesario adaptar también la densidad de corriente de la regeneración a fin de desorber los iones eficazmente en la regeneración y minimizar así la desorción de co-iones en la desionización. Además, esto ha permitido mejorar el balance de iones adsorbidos y desorbidos en carga y en descarga del 70 % a más del 97 %.

Capítulo 5. Evaluación de Prototipo de Desionización Capacitiva para su aplicación en Aguas Salobres

5.1. Escalado a prototipo de reactor de Desionización Capacitiva

Una vez analizadas las variables más críticas en las celdas de flujo basadas en electrodos de 10 cm^2 , en este apartado se han estudiado las prestaciones de un prototipo de Módulo de Desionización Capacitiva basado en los materiales estudiados a escala pequeña convenientemente modificados para alcanzar unas dimensiones de electrodos de 300 cm^2 cuya preparación se ha descrito previamente (ver apartado Metodología) ensamblado en 10 compartimentos para seleccionar las condiciones de operación más adecuadas para el tratamiento de una disolución altamente salobre. El tamaño de este prototipo permite realizar el diseño del dispositivo a tamaño industrial aplicando criterios de escalado habituales en ingeniería electroquímica para mantener prestaciones similares a las obtenidas a menor escala.

Los experimentos se realizaron utilizando un electrolito de NaCl de $15 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ usando un volumen de aproximadamente 525 mL en el cual se han ensayado distintos ratios de corriente $I_c:I_d$. Las condiciones de operación se han descrito en la Tabla III. 5 (ver Metodología).

El electrolito se recirculó en el sistema a un caudal de $90 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ mediante una bomba de impulsión magnética (ver apartado de Metodología). Durante los distintos ensayos se procedió a la toma de muestras para su análisis mediante cromatografía: al inicio de la desionización, al terminar la misma, y al finalizar la etapa de regeneración. Estas muestras se tomaron durante los ensayos directamente del vaso donde se recircula el electrolito. Además se realizó el seguimiento de la conductividad y del pH colocando también sondas en dicho vaso (ver Figura III. 14 de la Metodología). Considerando la necesidad de llevar a cabo la desionización de aguas altamente salobres en condiciones en las que la densidad de corriente aplicada en carga sea mayor que la aplicada en la descarga, se han realizado ensayos de desionización adaptando la densidad de corriente a las condiciones dinámicas del sistema, en un rango entre 2.5 y $3.3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ durante la etapa de desionización y entre 0.7 y $1 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ para la regeneración.

En líneas generales, la experimentación con el Módulo de Desionización Capacitiva prototipo ha conducido a unos cambios de concentración en la solución de estudio durante la carga desde los $14.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ iniciales hasta valores en torno a $14.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentración de NaCl, y a un valor final de concentración tras la regeneración de $14.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ indicando retirada de iones y su posterior desorción casi completa señal indicativa de que el concepto es viable y permite

caracterizar las prestaciones eléctricas y químicas en unas condiciones similares a las de operación en una situación real.

En la Figura III. 29 se muestra la evolución del voltaje del módulo, y de la conductividad y el pH de la disolución a lo largo de un experimento en el que la densidad de corriente aplicada en la etapa de carga era aproximadamente 5 veces la establecida en la descarga, de $3.3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ y $0.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, respectivamente.

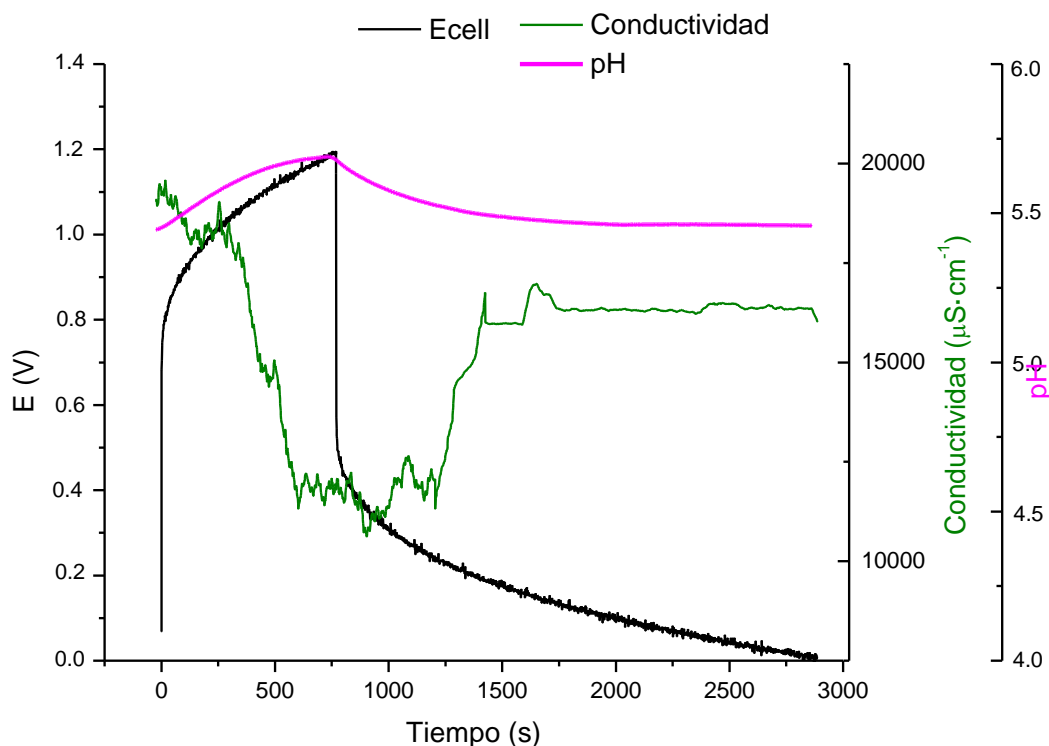


Figura III. 29. Evolución del voltaje de celda, conductividad y pH. $I_c = 3.3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ $|I_d| = 0.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

La evolución en el voltaje de celda en carga y descarga presenta la forma típica del comportamiento de los supercondensadores electroquímicos con un salto de tensión inicial debido a la caída óhmica del reactor y un crecimiento lineal del voltaje hasta la tensión máxima. El salto de tensión observado en la Figura III. 29 indica una caída óhmica muy elevada que lleva asociada un valor de resistencia en serie equivalente de $1.97 \pm 0.01 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ frente a los $0.26 \pm 0.05 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ que tenía la celda de flujo equivalente estudiada en el apartado anterior. Este aumento de la resistencia en serie equivalente, podría deberse a una inadecuada distribución de la corriente eléctrica a lo largo del sustrato metálico. En celdas de flujo de 10 cm^2 puede no tener impacto debido a las

pequeñas dimensiones del conjunto formado por el sustrato y la materia activa, pero al dimensionar los electrodos hasta un tamaño de 300 cm^2 es posible que las prestaciones eléctricas se vean afectadas como consecuencia de la creación de caminos de corriente preferenciales.

Por otro lado, es importante considerar que en el escalado de celda de laboratorio a prototipo las características fluidodinámicas en el interior del reactor pueden haber condicionado el comportamiento del dispositivo. Por ello, teniendo en cuenta que en la operación del prototipo se ha aplicado un rango de densidades de corriente en carga de 2.2 y $3.3 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ y que la disolución se ha bombeado al interior del reactor a un caudal de $90 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, usando la ecuación III. 33 (ver apartado 4.2.2), se ha estimado que el flujo está aproximadamente $35 - 45$ veces por encima del valor estequiométrico. En estas condiciones experimentales parece claro que el transporte de iones hacia los electrodos es suficiente. Sin embargo, cuando comparamos este exceso de caudal con los valores obtenidos en las celdas de flujo de laboratorio estudiadas en los apartados 4.2 y 4.3 que estaban alrededor de $230 - 900$ (ver Tabla III. 9), las diferencias son notables. De estos resultados se desprende que aunque las condiciones de operación establecidas para el Módulo de Desionización Capacitiva prototipo son apropiadas para asegurar un caudal de iones adecuado, es posible que la distribución de flujo dentro del reactor no sea idónea. Eso conllevaría a la formación de gradientes de concentración locales que promuevan la polarización de los electrodos provocando una reducción en la velocidad de desionización del sistema.

Respecto a la evolución de la conductividad presentada en la Figura III. 29, durante el transcurso de la carga (desionización), la conductividad cae notablemente desde los valores iniciales de $18,000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ y valores cercanos a $10,000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ al final de la desionización, señal indicativa de que ha disminuido el contenido iónico de la disolución. Considerando que $1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ es equivalente a $0.5 - 0.7 \text{ ppm}$ [30], [34], la caída de conductividad en este experimento indicaría un salto de concentración durante la carga desde $13.3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ hasta $7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, es decir, la retirada de aproximadamente $6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, y un valor final de concentración tras la regeneración de $11 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Como se comentó anteriormente, los análisis de cromatografía iónica realizados entre las muestras inicial y finales de las etapas de carga y descarga, mostraron reducciones en el contenido salino de la disolución en torno a $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ y prácticamente la misma recuperación. Las discrepancias entre estos resultados pueden deberse a la fluctuación en el pH que se muestra en la figura anterior. Pese a que la variación en este parámetro no es tan acusada como en los casos presentados anteriormente en los que el voltaje de celda se estableció en 1.5 V , se puede observar que los cambios en el pH se realizan de forma conjunta con la evolución del voltaje: según se aumenta el voltaje de la celda, el pH aumenta y viceversa. Esta tendencia puede ser indicativo de una retirada de protones del electrolito debida o bien a la diferente movilidad de los iones presentes en el electrolito o a la química superficial de los microporos presentes en el carbón como publicaron

Dykstra et al. recientemente [35]. Esta disminución en la cantidad de protones del medio conllevaría una reducción en el valor de la conductividad iónica del mismo. Por lo tanto, establecer una correlación directa entre la variación de la conductividad y el grado de desalinización puede llevar a una interpretación errónea de las prestaciones del prototipo de desionizador.

Teniendo estos factores en cuenta, en la Figura III. 30 se ha representado la velocidad de desionización y la eficiencia frente a distintas relaciones $I_c: I_d$.

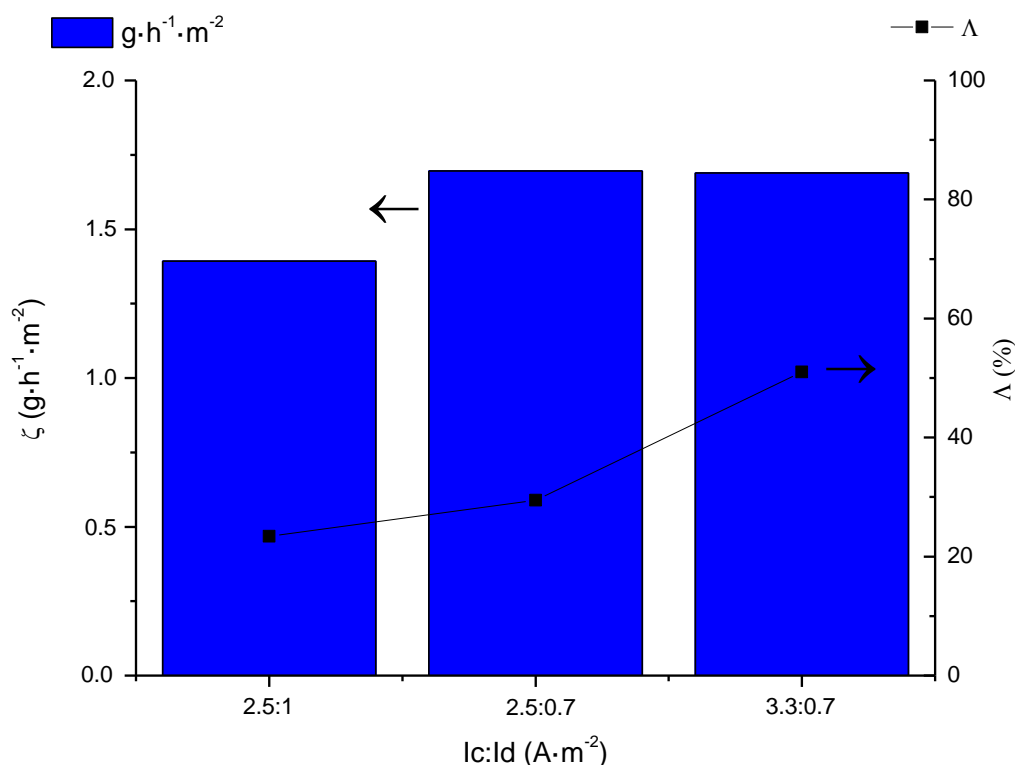


Figura III. 30. Velocidad de desalinización por unidad de superficie de electrodo y eficiencia en carga en función de la densidad de corriente. Test 6.

Según los resultados mostrados, en este prototipo las prestaciones de desionización se sitúan entre 1.4 y 1.7 $g \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$, valores estables al variar las condiciones de densidad de corriente y ligeramente menores que los resultados obtenidos en la celda de flujo de laboratorio equivalente, indicando que a escala de prototipo la velocidad del proceso podría ser más lenta. Esto resulta coherente con las hipótesis establecidas sobre la distribución hidráulica de la disolución en el reactor, y que señalan que la cantidad de iones bombeada al interior del reactor, sin ser limitante, pudiera estar condicionando el mecanismo de adsorción en el interior de los electrodos. En ese

sentido, en el prototipo, el caudal de operación ($90 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) respecto del estequiométrico para las densidades de corriente ensayadas, es entre 7 y 20 veces menor en comparación con los caudales establecidos en los ensayos llevados a cabo en celda de flujo, es decir, el número de renovaciones del volumen contenido entre los electrodos en el prototipo es mucho menor. De esta manera puede que, en estas condiciones, se le den a los iones de sodio y cloruro menos oportunidades para la adsorción y que por tanto la cantidad retirada de iones se haya visto afectada haciendo que la velocidad de desalinización sea ligeramente menor que en los ensayos en celda de laboratorio donde al disponer de poco volumen de disolución las condiciones se acercan a una situación ideal en la que los electrodos tienen generalmente disponibles muchos iones para que la adsorción tenga lugar con facilidad.

No obstante, la operación del Módulo de Desionización simula correctamente las condiciones reales de operación en planta, donde las condiciones de flujo no van a ser tan idóneas como a tamaño de celda de laboratorio, por lo que este trabajo a escala de prototipo ha servido adecuadamente para proporcionar información suficiente para establecer el funcionamiento del sistema.

Esto resulta coherente con el valor de la capacidad de adsorber iones que se ha obtenido en estos ensayos, $4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, por debajo de los valores obtenidos en celda de flujo con los mismos materiales, que se situaban en una capacidad de adsorción de $8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (ver Capítulo 4). Indicando que aunque el flujo de iones en el interior del reactor es adecuado, para mantener las prestaciones de desionización que se obtuvieron en celda de flujo de laboratorio se requiere de una alimentación masiva de especies cargadas entre los electrodos para llegar a saturarlos.

Respecto a la eficiencia energética en la etapa de desionización, en este tamaño de prototipo, se ve notablemente condicionada por la combinación de densidades de corriente aplicadas en carga y en descarga, siendo favorecida cuando la proporción entre densidad de corriente en carga y en descarga es alta, desde 20 % con un $I_c: I_d$ de 2.5:1 a un 55 % de eficiencia cuando la proporción es de 3.3:0.7. Este comportamiento indica también en esta escala que la cinética del proceso de desorción es más lenta y requiere de condiciones eléctricas más controladas.

Atendiendo a las resistencias óhmicas obtenidas en los resultados experimentales de carga-descarga, en el mejor de los casos ($3.3:0.7 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$) prácticamente un 43 % de la energía podría estar disipándose en el sistema. Sin embargo, hay que destacar que en este ensayo, se consiguieron eficiencias energéticas en CDI cercanas al 55 % (ver Figura III. 30) es decir, se habría conseguido minimizar el resto de fenómenos distintos de la eliminación de sales en los que se invierte la energía (desorción de co-iones y reacciones faradáicas) de manera que la energía

invertida en el sistema se estaría invirtiendo en mayor medida en superar la resistencia del dispositivo y en la desionización capacitiva. Sin embargo, este valor se encuentra todavía por debajo de los valores máximos publicados para dispositivos de CDI, que se sitúan entre el 79 y el 65 % [21].

Con los valores de tensión y corriente obtenidos durante la etapa de desionización, se puede correlacionar la energía almacenada durante la desionización con los gramos de sal eliminados a fin de evaluar las pérdidas energéticas durante la etapa de desionización. En este Módulo de Desionización Capacitiva, la energía consumida en la etapa de adsorción de iones ha sido de $4 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ de ión adsorbido, mientras que el valor termodinámico basado en la Ley de Faraday en las condiciones operativas del experimento es de $1.8 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ (correspondiente a los 55 % de energía consumida de forma efectiva en la adsorción de iones comentados anteriormente). En las condiciones ensayadas en estos experimentos, la energía recuperada en la etapa de regeneración ha sido en todos los casos baja, generalmente de 15 % respecto a la energía consumida en la desionización. Esto, en las mejores condiciones ($3.3:0.7 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$), equivale a una eficiencia neta de ciclo del 8 %, un valor que penaliza el consumo energético del proceso completo y que sugiere que el mecanismo por el cual los iones son desorbidos de los electrodos para retornar a la disolución requiere de optimización para poder alcanzar la mejores prestaciones en recuperación de energía. En ese sentido, en este trabajo de Tesis Doctoral no se ha abordado la mejora de la regeneración para incrementar la energía recuperada, se ha prestado más atención los mecanismos que permiten optimizar la etapa de desionización.

Atendiendo a los resultados mostrados en este apartado, se ha demostrado la viabilidad técnica de la Desionización Capacitiva en condiciones de operación realistas, y se han obtenido las principales figuras de mérito del dispositivo ensayado a nivel de prototipo para que proporcionen información suficiente para el diseño del sistema que se realizará en los apartados siguientes.

5.2. Evaluación de la viabilidad de aplicar la CDI en distintos escenarios.

El objetivo principal de este apartado es llevar a cabo un análisis económico preliminar de la construcción y la operación de una Unidad de Desionización Capacitiva, con la intención de explorar las oportunidades de implementación de esta tecnología para el tratamiento de aguas altamente salobres en diferentes aplicaciones, en función de la rentabilidad de la inversión y de los costes de operación.

La estimación de las prestaciones del sistema de CDI a un tamaño de planta industrial se ha realizado tomando como base los resultados experimentales del Módulo de Desionización Capacitiva prototipo de 300 cm² (20 x 15 cm) de dimensiones de electrodo con un apilamiento de 20 electrodos del que se han obtenido la velocidad específica de eliminación de iones (g·h⁻¹·m⁻²) y el consumo energético por volumen de agua tratada (kWh·m⁻³) en las mejores condiciones de operación; 90 mL·min⁻¹ de caudal y ratios de densidad de corriente aplicada en carga y en descarga ($I_c:I_d$) de 3.3:0.7 A·m⁻². Fruto de estos resultados experimentales es posible y fiable correlacionar las prestaciones de eliminación de iones con la superficie geométrica de los electrodos, permitiendo estimar el funcionamiento del sistema de Desionización Capacitiva a nivel industrial.

La estimación del coste de capital de la planta de CDI se ha llevado a cabo en base a la repetición de un módulo de reactor consistente en electrodos de dimensiones de 2,000 cm² de área geométrica y 100 celdas, ubicados sobre un bastidor con cuadro de control y gestor de energía. Estas dimensiones se consideran adecuadas para asumir que la construcción de los electrodos y del módulo no requiera de accesorios especiales que hagan el proceso más complejo. En la siguiente figura se representa esquemáticamente el Módulo de reactor usado como base y la disposición del conjunto correspondiente a una planta genérica de CDI, con un bastidor compuesto por seis módulos junto con las bombas de impulsión requeridas para la circulación del electrolito a tratar y los depósitos que se requieren para acumular los electrolitos puestos en juego en la operación.

Desionización Capacitiva

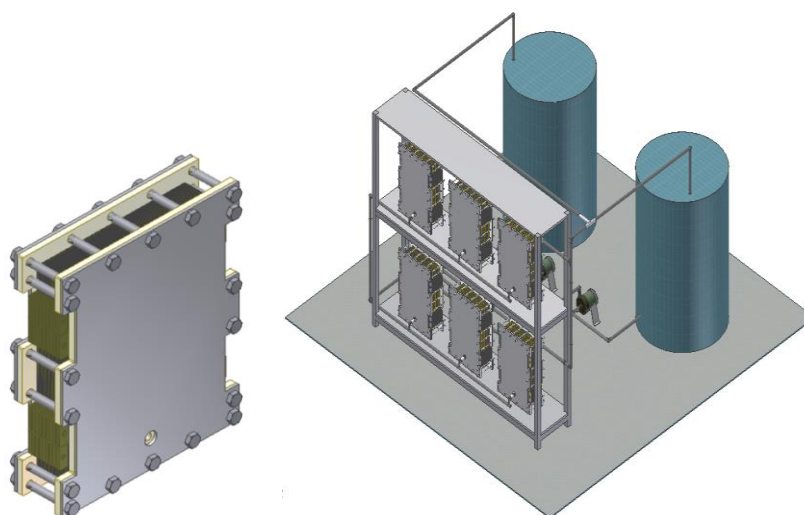


Figura III. 31. Módulos de CDI. Fuente: Proingesa.

Para estimar el Coste Capital de la instalación se ha utilizado el Método de Lang que establece una relación constante entre el coste de los elementos principales del equipo, referido al coste de cada una de las piezas y a sus respectivos costes de instalación, y el coste de la instalación completa con los componentes adicionales como las conexiones eléctricas, bombas de impulsión, bastidores, tuberías, valvulería, tanques así como la instrumentación y control necesaria en el sistema. Para la estimación es necesario conocer el coste de los elementos principales.

En el caso de instalaciones grandes, el procedimiento habitual consiste en la multiplicación en paralelo de conjuntos de tratamiento independientes, cada uno provisto de sus bombas y paneles de control. Como consecuencia, si el número de unidades producidas aumenta significativamente, se asume que el coste de producción de un único Módulo de CDI decrece. Así, para poder determinar un coste aproximado de un Módulo de Desionización Capacitiva para plantas que requieran más de 200 Módulos se propone ajustar la economía de escala mediante el método de Williams. Este método relaciona el coste de un Módulo con el tamaño de la planta mediante un exponente:

$$\frac{I_2}{I_1} = \left[\frac{Q_2}{Q_1} \right]^n$$

En el que I_1 y Q_1 representan el coste del Módulo en base al precio de los elementos principales y su capacidad de producción, respectivamente, I_2 es equivalente al coste del Módulo para una capacidad determinada (Q_2) y n es el factor de Williams que si bien generalmente oscila entre 0.45 y 0.75, cuando el aumento de la producción se debe a la disposición de una cantidad de conjuntos de tratamiento independientes en paralelo ese factor se acerca a la unidad. En base a esta aproximación, en este análisis económico, para plantas que requieran más de 200 Módulos de CDI se aplica un factor de Williams de 0.8 habitual para el escalado de plantas industriales modulares de tratamiento de aguas.

Tabla III. 12. Estimación de costes de elementos del módulo de CDI.

	Cantidades	Precios (€)
Materiales Carbonosos Electrodo	10 kg	200
Plancha de Grafito Expandido	50 m ²	200
Tela Filtrante	50 m ²	100
Juntas de goma EPDF	200 uds	200
Plancha de Cobre 2 mm	0.5 m ²	100
Planchas terminales poliamida	2	50
Planchas terminales acero	2	50
Tirantes de acero para cierre a presión	10	200
Montaje automatizado	-	100
Coste total del módulo (€)		1,200
Coste final del módulo (€)*		1,000

*Aplicando descuento entre 50 y 200 unidades. Por encima de 200 unidades se aplicaría un factor de Williams de 0.8.

Por lo tanto, según las estimaciones, para estas dimensiones se ha establecido el precio del módulo en 1,000 € que aplicando un coeficiente de Lang de 4 al tratarse de una planta que procesa fluidos [36], resulta en un coste total por módulo de 4,000 €.

. Las principales consideraciones de diseño se han resumido en la Tabla III.13:

Tabla III. 13. Variables de diseño del sistema de CDI.

	Sistema de CDI
Área de electrodo (cm²)	2,000
Nº electrodos por módulo	200
Coste total del modulo(€)	4,000
Tiempo explotación (años)	20

En la Figura III. 32-Izqda. se muestra la evolución del Coste Capital en función de las prestaciones de la desionización en términos de velocidad específica de desalinización ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), que es el parámetro que más impacto tiene en el tamaño de la instalación y por lo tanto en la inversión. El coste del inmovilizado se ha estimado en términos específicos por el caudal másico de iones retirados en la disolución a fin de poder aplicar estos algoritmos a diferentes condiciones de aplicación, en las que se puedan producir diferentes escenarios en función del caudal de agua a tratar y del salto de concentración entre el agua de entrada y el agua desionizada.

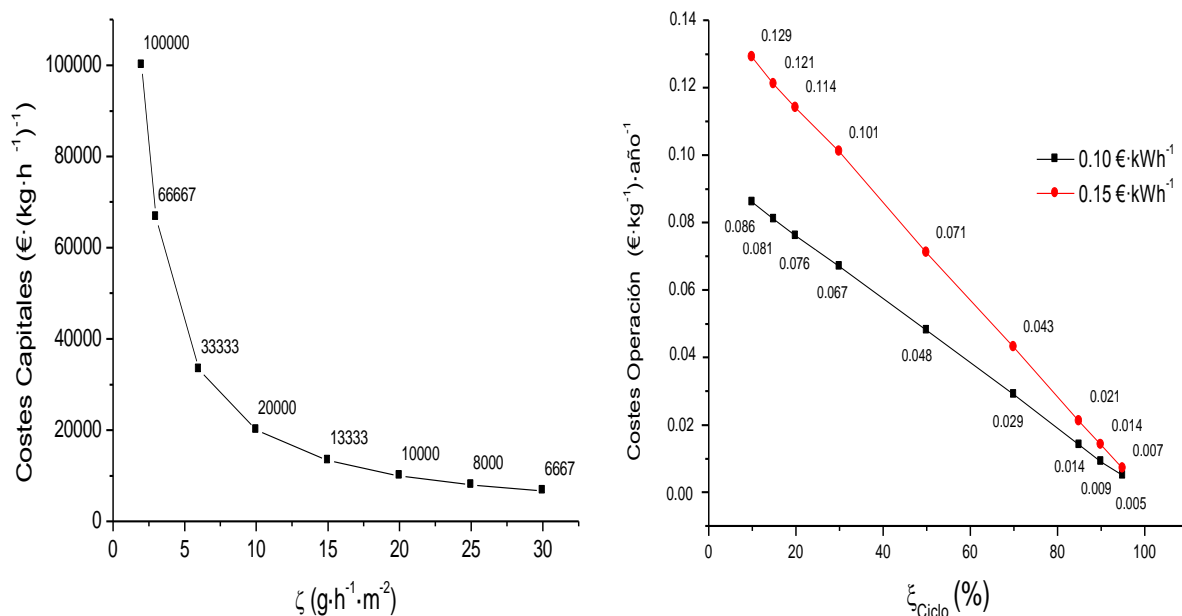


Figura III. 32. Evolución del Coste Capital ($\text{€}\cdot(\text{kg}\cdot\text{h}^{-1})^{-1}$) vs. Velocidad específica de desalinización

(Izqda.). Evolución de los costes de operación ($\text{€}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{año}^{-1}$) vs. Eficiencia de ciclo. (Dcha.)

Los resultados muestran que el Coste Capital tiene una relación exponencial con el aumento en la velocidad específica de desionización, presentando una fuerte reducción inicial hasta 10 - 15 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, seguida de una forma asintótica en la región de 15 - 20 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, a partir de la cual mejoras en las prestaciones de desionización conducen a modestas reducciones del coste del inmovilizado.

Este comportamiento sugiere que adaptar la tecnología para mejorar sus prestaciones de desionización más allá de 15 - 20 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ solamente estará justificado para aquellas aplicaciones que demanden una elevada cantidad de eliminación de iones en salto de concentración y en volumen de tratamiento, si bien incluso en esas condiciones exigentes mejorar la velocidad de desionización por encima de 20 $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ no influirá de una manera decisiva en la rentabilidad de la inversión.

Se ha llevado a cabo una estimación de los costes de operación usando información de las prestaciones de almacenamiento y recuperación de energía del Módulo de Desionización Capacitiva evaluado. Los costes de mano de obra y mantenimiento se han estimado a partir de trabajos previos desarrollados por Imdea Energía y la empresa Proingesa.

Se considera que una Unidad de CDI industrial como la diseñada en este trabajo no requerirá un gran despliegue de personal para su operación ya que puede estar monitorizada y controlada desde una sala de control.

En base a estas estimaciones, se ha establecido la relación entre los costes de operación del sistema y el porcentaje de energía recuperada por ciclo de desionización-regeneración. Para llevar a cabo la estimación de los costes de operación en unas condiciones que puedan ajustarse a un rango amplio de emplazamientos, se han establecido dos precios unitarios del coste de la energía eléctrica; 0.10 y 0.15 €·kWh⁻¹ en base al documento del Ministerio de Energía, Turismo y Agenda Digital, actualizado a fecha del 12 de junio de 2017 [43], donde se recoge el precio neto de la electricidad para uso doméstico y uso industrial

En la Figura III. 32-Dcha. se muestra el resultado del análisis con los costes operacionales en términos específicos por cantidad de iones retirados en la disolución.

En ambos escenarios de coste unitario de la electricidad, el coste de operación decrece de forma lineal conforme se incrementa la eficiencia del ciclo de CDI tendiendo a cero cuando se recupera el 100 % de la energía empleada en la etapa de desionización. Esto confirma que los costes de operación específicos dependen principalmente de los consumos eléctricos que se requieran por unidad de volumen de agua tratada. En la tecnología de CDI, dichos consumos están condicionados esencialmente por el balance entre la energía que el dispositivo requiere para realizar la etapa de carga (desionización) y la que proporcionará en la posterior etapa de descarga (regeneración).

En el contexto de este trabajo, aunque se ha conseguido almacenar el 55 % de la energía empleada en retirar iones, en las condiciones empleadas para la etapa de regeneración solamente sólo se ha podido aprovechar el 15 % de dicha energía, lo que resulta en una eficiencia de ciclo del 8 %. Sin embargo, si se establecen modos operacionales que permitan mejorar la etapa de regeneración, se podrían esperar eficiencias de ciclo ligeramente mejoradas, a corto-medio plazo entre el 10 - 20 % y no parece imposible esperar valores entre 20 - 50 % a medio-largo plazo, lo cual conduciría a una mejora entre 12 - 44 % frente a los costes de operación actuales de la desionización capacitiva.

De lo expuesto anteriormente, se dispone de una herramienta sencilla para estudiar la viabilidad de la implantación de la desionización capacitiva en ciertos tipos de aplicaciones para el tratamiento de aguas altamente salobres. Dicha estimación, hecha con criterios de ingeniería de procesos y en base a resultados experimentales a escala de prototipo puede permitir en fases preliminares del desarrollo de un proyecto llevar a cabo la estimación del Coste Capital y los costes

de operación de un sistema de CDI para tratar agua altamente salobre de la que se conozca el caudal másico y las prestaciones de los módulos (velocidad de desalinización y eficiencia del ciclo).

En este contexto, y aun teniendo en cuenta que con el estado de desarrollo actual es difícil justificar la implementación de la desionización capacitiva para el tratamiento de aguas salobres, resulta interesante hacer una evaluación de la integración de la desionización capacitiva, atendiendo a las prestaciones que debería alcanzar la tecnología para ser competitiva en dos escenarios distintos de aplicación: (1) para la producción de agua potable a partir de aguas salobres con un contenido salino elevado, en el rango de $10 - 20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, y (2) para el tratamiento del líquido de rechazo de una planta de ósmosis inversa que necesita una ampliación de sus capacidades de producción sin aumentar la cantidad de agua extraída del pozo del que se alimenta.

La evaluación se ha llevado a cabo de forma simplificada y teniendo en cuenta las tecnologías actuales así como el impacto que la integración de la desionización capacitiva tiene en las mismas. Los costes de operación y de inmovilizado de plantas de ósmosis inversa se han estimado en base a información suministrada por la empresa GS Inima especializada en actividades de medio ambiente para el tratamiento de aguas.

5.2.1. Desionización Capacitiva para la producción de agua potable a partir de agua altamente salobre.

La ósmosis inversa es una técnica muy eficiente y competitiva para desalación de aguas salobres y altamente salobres, y utiliza módulos de membranas enrolladas en espiral que permiten compactar los cartuchos y disponer de un tamaño de planta moderado incluso para grandes producciones. Por esta razón parece difícil encontrar alternativas para aplicaciones de desalinización de aguas salobres. Igualmente ocurre con la aplicación específica de soluciones portátiles de desalación. En general, las aguas salobres son de origen subterráneo, aunque algunas aguas superficiales pueden presentar también altos contenidos en sales disueltas. Las concentraciones habitualmente encontradas en la Península Ibérica por ejemplo oscilan entre 2 y $10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [37]. En estas condiciones no son aptas para el consumo humano ni agrícola, por eso es necesario un proceso de desalinización para conseguir aguas con concentraciones salinas menores de $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que son los valores recomendados por WHO, [38], como condición de potabilidad.

El principal problema en este tipo de instalaciones es que requieren establecer condiciones de operación en las que las presiones oscilan entre 14 - 21 bar para conseguir coeficientes de rechazo elevados, del 90 %, lo que conlleva la implementación de elevadas potencias de bombeo

que exigen consumos energéticos altos, en torno a $2.5 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ para aguas altamente salobres de $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ [39], [40]

En estas circunstancias, la desionización capacitiva en condiciones mejoradas podría ofrecer la oportunidad de reducir el consumo energético al no requerir de altas presiones de operación para su funcionamiento y por el aprovechamiento de parte de la energía empleada en desionizar. Para evaluar las condiciones en las que la CDI sería viable como alternativa a la ósmosis inversa para la producción de agua potable a partir de aguas altamente salobres, se han estimado las condiciones de operación de una planta desalinizadora cuya producción de agua potable fuese de un tamaño medio, por ejemplo de aproximadamente $1,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. En la Figura III. 33 se muestra un esquema del proceso general con el contenido salino y el caudal de cada una de las corrientes.

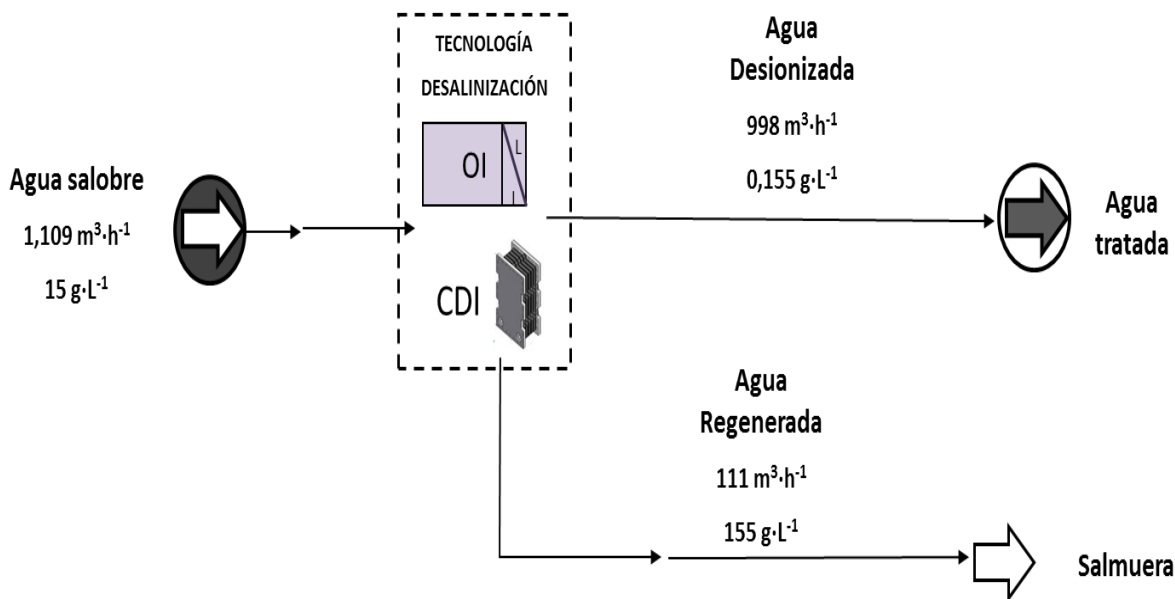


Figura III. 33.Esquema del tratamiento de desalinización de aguas salobres.

Considerando un tratamiento de aguas salobres en el cual la tecnología de desalinización empleada reduce el contenido iónico desde $15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ hasta concentraciones salinas menores de $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, generando una corriente de rechazo con una concentración final hasta aproximadamente $155 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, se han estimado los costes tanto capitales como de operación considerando una planta de ósmosis inversa cuya explotación sea de 20 años, y a partir del resultado del coste de la planta se ha propuesto una estimación de las prestaciones que debería tener una planta de CDI para dicha aplicación.

Los parámetros de funcionamiento de la ósmosis inversa se han establecido en función de datos disponibles de plantas existentes [30], [40]–[42]. El Coste Capital se ha estimado tomando como referencia el coste capital de una planta de ósmosis inversa que produce un caudal de aproximadamente $1,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de agua potable a partir de agua salobre con una recuperación de un 90 % [40] Dicho Coste Capital es de 16,725,000 €.

Para poder estimar las prestaciones de velocidad de desionización necesarias para un sistema de CDI que responda a las condiciones propuestas con el mismo coste que el de una ósmosis inversa, es necesario conocer el caudal másico de iones cargados que trataría esta planta, y asociarlos a los algoritmos establecidos en la Figura III. 32-lzqda. El caudal másico que trataría esta planta es de $15,505 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, por lo tanto el Coste Capital específico se obtiene según la siguiente ecuación:

$$\text{Coste Capital}_{\text{Específico}} = \frac{16,725,000 \text{ €}}{15,505 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}} = 1079 \text{ €} \cdot (\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})^{-1}$$

Contrastando este valor con el algoritmo detallado en la curva de la Figura III. 32-lzqda., para implementar la CDI en las mismas condiciones de tratamiento que tiene la ósmosis inversa y con un Coste Capital similar, se tendrían que conseguir velocidades específicas de desalinización mayores de $30 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$ lo que supondría multiplicar por un factor de 15 las prestaciones alcanzadas experimentalmente en el prototipo de desionizador estudiado en esta tesis doctoral. A la vista de estos resultados parece un objetivo ambicioso a conseguir, a corto-medio plazo, haciendo que tenga que producirse un cambio radical en la tecnología para que, desde el punto de vista de la inversión inicial, resulte económicamente viable reemplazar la ósmosis inversa por la desionización capacitiva en la producción de agua potable a partir de aguas salobres.

Con la intención de comparar los costes de operación de ambas tecnologías para una producción de aproximadamente $1,000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de agua potable, se ha considerado que el consumo energético de la planta de ósmosis inversa es de $2.5 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ de acuerdo con la bibliografía consultada para plantas que tratan aguas salobres produciendo agua con un contenido salino de $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (hasta $4,100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) [40]. El coste de la electricidad se ha fijado en $0.10 - 0.15 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}$ [43] Se han asumido 7,200 h de operación anuales considerando posibles paradas técnicas de la planta y de mantenimiento programado. En esas condiciones los costes de operación de una planta de ósmosis inversa serían los siguientes:

$$\text{Coste Operación}_{\text{Planta}_{0.10 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}}} = \frac{2.5 \text{ kWh}}{\text{m}^3} \cdot \frac{0.10 \text{ €}}{\text{m}^3} \cdot \frac{998 \text{ m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{7,200 \text{ h}}{\text{año}} = 1,796,400 \text{ €} \cdot \text{año}^{-1} \sim 1.8 \text{ M€} \cdot \text{año}^{-1}$$

$$\text{Coste Operación}_{\text{Planta}_{0.15 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}}} = \frac{2.5 \text{ kWh}}{\text{m}^3} \cdot \frac{0.15 \text{ €}}{\text{m}^3} \cdot \frac{998 \text{ m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{7,200 \text{ h}}{\text{año}} = 2,694,600 \text{ €} \cdot \text{año}^{-1} \sim 2.7 \text{ M€} \cdot \text{año}^{-1}$$

En términos específicos por kilogramo de sales retiradas de la disolución, estos costes operacionales de la ósmosis inversa serían:

$$\text{Coste Operación Anual}_{\text{planta } 0.10 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}} = \frac{1,796,400 \text{ € año}^{-1}}{15,505 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 7,200 \text{ h} \cdot \text{año}^{-1}} = 0.016 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\text{Coste Operación Anual}_{\text{planta } 0.15 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}} = \frac{2,694,600 \text{ € año}^{-1}}{15,505 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1} \cdot 7,200 \text{ h} \cdot \text{año}^{-1}} = 0.024 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$$

Con estos valores como objetivo, aplicando los algoritmos asociados a la relación de costes operacionales y eficiencia de ciclo establecidos en la Figura III. 32-Dcha., para un precio de la electricidad de 0.10 y 0.15 €·kWh⁻¹, las eficiencias de ciclo de desionización que se tendrían que alcanzar serían del 83 y el 89 %, respectivamente. Prestaciones difícilmente alcanzables con el estado actual de desarrollo de la tecnología.

A la vista de los resultados que se han obtenido de la comparación económica entre las tecnologías de ósmosis inversa y de desionización capacitiva para un caso de producción de agua potable a partir de agua salobre, se puede afirmar que actualmente y a corto plazo la desionización capacitiva no es una tecnología competitiva con la ósmosis inversa en el mercado de la producción de agua potable a partir de aguas de 15 g·L⁻¹. En términos de coste de inversión, la capacidad de adsorción del desionizador es claramente insuficiente para acometer una inversión con unos costes comparables a una planta de ósmosis inversa para la producción de agua potable a partir de la desalación de aguas salobres. Haría falta aumentar en más de 15 veces la velocidad específica de desionización y en un factor entre 10 y 11 el valor de la eficiencia del ciclo.

5.2.2. Desionización Capacitiva implementada para la Remodelación de Plantas de Ósmosis Inversa.

Un escenario en el que podría resultar favorable la incorporación de la desionización capacitiva si se mejoran las prestaciones actuales es en plantas de desalación cuya capacidad de producción resulte insuficiente debido al crecimiento de la ciudad a la que abastece, lo cual hace que requieran una remodelación para incrementar su capacidad de producción de agua. En esas circunstancias se puede incrementar la producción de la instalación de ósmosis inversa de una manera relativamente sencilla ya que se trata de un sistema modular, pero en ciertas localizaciones es posible que no haya ninguna alternativa para incrementar el agua de captación, que habitualmente se extrae de pozos o de aguas subterráneas, bien por razones logísticas o bien por aspectos medio ambientales como el agotamiento de la fuente de suministro. En este contexto,

se podría proponer la incorporación de la desionización capacitiva a una planta de ósmosis inversa ya existente para contribuir a incrementar la producción de agua sin necesidad de aumentar el caudal de captación.

Esencialmente la desionización se alimentaría del agua de rechazo de la ósmosis inversa, y el agua que saldría de desionización se recircularía de vuelta a la entrada de la ósmosis inversa. La concentración de esta corriente, al no tener que ser de muy baja concentración podría reducir los costes asociados a la instalación de la etapa de desionización. El efluente producido en la etapa de regeneración de la CDI saldría más concentrado por lo que el sistema global generaría un volumen de efluente menor.

Con la intención de evaluar el posible impacto en términos de eliminación de sales y consumo energético de este caso de aplicación, se propone un ejercicio práctico basado en las condiciones de operación de una planta de desalación con un caudal de captación actual de $1,964 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ y una producción de agua de $1,571 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

En la Figura III. 34 se muestran dos esquemas de proceso, uno con la situación convencional de tratamiento mediante ósmosis inversa (A) y otro integrando la tecnología de desionización capacitiva en dicha planta de ósmosis inversa (B). En estos esquemas se han incluido los caudales y una estimación del contenido de sales disueltas de cada corriente. Se ha establecido que la alimentación a la etapa de ósmosis inversa sea lo más parecida posible en concentración a la del agua salobre de entrada y de esta manera intentar minimizar el posible efecto del cambio de concentración en el funcionamiento de la ósmosis inversa.

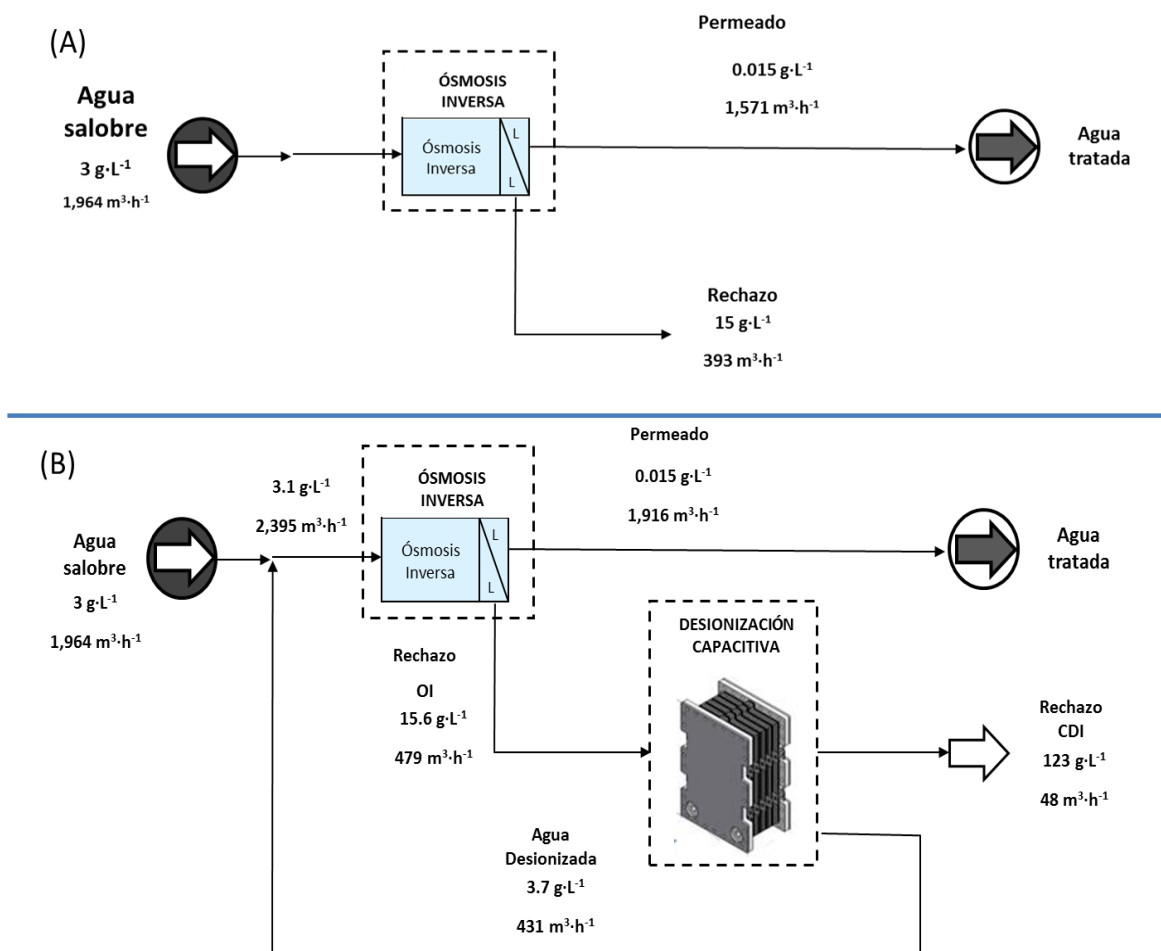


Figura III. 34. Esquema de la aplicación de la desionización capacitiva para la remodelación de plantas de ósmosis inversa. (A) Planta de ósmosis original. (B) Planta de ósmosis integrando desionización capacitiva.

En este esquema se muestra que la integración de una planta de desionización permitiría aumentar la producción de la planta un 20 %, de $1,600 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ a $1,900 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ aproximadamente. En estas condiciones además se conseguiría reducir la generación de efluente un 90 % ($48 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ vs. $479 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ de producción de salmuera en el caso de una planta de ósmosis inversa sin desionización capacitiva) mitigando así los efectos negativos en el medio ambiente que se producen en las actuaciones actuales de gestión del agua de rechazo.

En términos operativos la implementación de la CDI se traduce en un aumento en la recuperación de agua del sistema global alcanzando un 97 %. Para obtener un permeado de 15 ppm, el porcentaje de recuperación de agua en ósmosis inversa es del 80 % haciendo que se genere un concentrado de aproximadamente $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ que correspondería con la entrada a la etapa

de CDI. Dicha etapa de CDI se ha diseñado de manera que sea capaz de reducir la concentración inicial hasta $4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Asumiendo que no se podrá llevar a cabo esta variación en el contenido salino en una única etapa, será necesaria su recirculación varias veces de manera que en la posterior etapa de regeneración se transfieran estos iones y se produzca un efluente de salida de alta concentración con poco caudal. Se ha establecido la concentración de salida de la CDI en $123 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, lo que supone un porcentaje de recuperación de agua en esta etapa del 90 %. A nivel teórico, el límite vendrá determinado por el valor máximo de solubilidad de las sales en agua [44].

En este ejercicio se ha estimado el retorno económico proveniente del suministro de agua potable que se obtiene en el escenario actual con ósmosis inversa y se compara con el que se obtendría integrando la tecnología CDI en la planta de ósmosis inversa.

Para realizar la evaluación de los costes de operación en la planta de ósmosis, el consumo energético asociado a la misma en estas condiciones es de $1.35 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ para una conversión del 80 % para un precio de la electricidad de $0.10 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}$. En este caso, el coste de operación de la planta original se calcula considerando una producción de $1,571 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. El coste operacional anual sería el siguiente:

$$\text{Coste Operación}_{\text{Planta}_{RO}, 0.10 \text{ €} \cdot \text{kWh}^{-1}} = \frac{1,571 \text{ m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{1.35 \text{ kWh}}{\text{m}^3} \cdot \frac{0.10 \text{ €}}{\text{kWh}} \cdot \frac{7200 \text{ h}}{\text{año}} = 1,527,012 \text{ €} \cdot \text{año}^{-1} \sim 1.53 \text{ M€} \cdot \text{año}^{-1}$$

Considerando un precio de venta del agua producida de $0.78 \text{ €} \cdot \text{m}^{-3}$ [45], el flujo esperado de caja sería el siguiente:

$$\text{Flujo de caja}_{\text{Planta}_{OI}} = \frac{1,571 \text{ m}^3}{\text{h}} \cdot \frac{0.78 \text{ €}}{\text{m}^3} \cdot \frac{7200 \text{ h}}{\text{año}} = 8,822,736 \text{ €} \cdot \text{año}^{-1} \sim 8.82 \text{ M€} \cdot \text{año}^{-1}$$

Por lo que el margen de beneficio de la planta de ósmosis en las condiciones actuales de operación sin la adaptación para producir más agua potable es de aproximadamente $7.29 \text{ M€} \cdot \text{año}^{-1}$.

En el caso de integrar la tecnología de CDI para incrementar la producción de agua potable, en la estimación del coste de operación de la planta se consideran $1.35 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$ de consumo asociado a la ósmosis inversa que sigue en funcionamiento pero a una producción mayor, de $1,916 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

Adicionalmente, el trabajo experimental llevado a cabo con el Módulo de Desionización Capacitiva prototipo indica que la energía requerida para reducir el contenido salino de $16 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a $4 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, para un caudal de producción de agua desionizada de $431 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ (ver Figura III. 34), sería de $8.5 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ de agua producida en CDI. En base a estas estimaciones, las siguientes ecuaciones muestran los costes de operación por separado de la Unidad de ósmosis inversa y de la planta de CDI integrada para aumentar la producción para un precio de la electricidad de $0.10 \text{ €}\cdot\text{kWh}^{-1}$:

$$\text{Coste Operación}_{OI, 0.10\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}} = \frac{1,916 \text{ m}^3}{h} \cdot \frac{1.35 \text{ kWh}}{\text{m}^3} \cdot \frac{0.10 \text{ €}}{\text{kWh}} \cdot \frac{7200 h}{\text{año}} = 1,862,352 \text{ €} \cdot \text{año}^{-1} \sim 1.86 \text{ M€} \cdot \text{año}^{-1}$$

$$\text{Coste Operación}_{CDI, 0.10\text{€}\cdot\text{kWh}^{-1}} = \frac{431 \text{ m}^3}{h} \cdot \frac{8.5 \text{ kWh}}{\text{m}^3} \cdot \frac{0.10 \text{ €}}{\text{kWh}} \cdot \frac{7200 h}{\text{año}} = 2,637,720 \text{ €} \cdot \text{año}^{-1} \sim 2.64 \text{ M€} \cdot \text{año}^{-1}$$

En total, los costes operacionales al año sería aproximadamente $5.4 \text{ M€}\cdot\text{año}^{-1}$ Incluyendo ambas tecnologías acopladas. El flujo esperado de caja en este escenario considerando una producción de agua potable incrementada a $1,916 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ sería de:

$$\text{Flujo de caja}_{\text{Planta OI+CDI}} = \frac{1,916 \text{ m}^3}{h} \cdot \frac{0.78 \text{ €}}{\text{m}^3} \cdot \frac{7200 h}{\text{año}} = 10,760,256 \text{ €} \cdot \text{año}^{-1} \sim 10.76 \text{ M€}\cdot\text{año}^{-1}$$

De esta manera, el margen de beneficio de la planta de ósmosis integrando CDI para aumentar la producción de agua de captación sería de aproximadamente $6.26 \text{ M€}\cdot\text{año}^{-1}$ ligeramente inferior a la situación original.

Por lo tanto, asumiendo las prestaciones actuales de la desionización capacitiva, la implementación de dicha tecnología en una planta de ósmosis inversa para aumentar la producción de agua potable sin incrementar el agua de captación supondría una disminución en torno a $1.03 \text{ M€}\cdot\text{año}^{-1}$ en el margen de beneficio asociado a la planta en comparación con la planta sin la implementación de la desionización capacitiva. No obstante, aun en estas condiciones, el estado de desarrollo actual de la tecnología en términos de velocidad de desionización, que se encuentra limitado a $2 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ según los resultados obtenidos con el prototipo de Módulo de Desionización Capacitiva, pone en cuestión la rentabilidad de la inversión si uno esperara un retorno a un plazo inferior a 10 años, que sería lo esperable para una planta con un tiempo de explotación previsto en 20 años.

Teniendo en cuenta el gran impacto de la mejora en la velocidad específica de desalinización en el Coste Capital, a continuación se han estimado las prestaciones que debería alcanzar la desionización capacitiva en términos tanto de eficiencia de ciclo como de velocidad de desionización para que, integrando dicha tecnología en la planta de ósmosis inversa, se mantenga

el retorno anual de la planta original proveniente de la venta del agua suministrada y además se consiga un retorno de la inversión en un plazo razonable de 10 años de manera que la planta de desalinización dé beneficios durante la mitad de su tiempo de explotación (ver Tabla III. 13).

Considerando el precio al que se va a pagar el agua producida, $0.78 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ [45] y que el salto de concentración que debe asumir la instalación de desionización capacitiva es de $11.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, se ha calculado que la CDI tendría que tener asociado un coste operacional de $0.065 \text{ €}\cdot\text{kg}^{-1}$. Mediante los algoritmos calculados que relacionan los costes operacionales de la CDI con la eficiencia de ciclo (Figura III. 32-Dcha.), en estas condiciones la desionización capacitiva debería presentar una eficiencia de ciclo del 30 % como mínimo para mantener el retorno anual de la planta original proveniente de la venta del agua suministrada.

En cuanto al coste de inmovilizado, esta inversión referida al caudal másico que deben gestionar los módulos de CDI ($1,530 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$) supone $16,764 \text{ €}\cdot\text{m}^{-3}$ que, utilizando los algoritmos que relacionan los costes capitales con la velocidad específica de desalinización (Figura III. 32-Izqda.), conducen a prestaciones de desionización en torno a $12 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Ambos parámetros entran en un margen asumible para que, en un plazo medio-corto, se pudieran realizar mejoras en las prestaciones de los módulos de desionización y poder llevar a cabo dicha implementación de plantas de desionización capacitiva para el remodelado de plantas de ósmosis inversa.

Sin embargo, se deben tener en cuenta posibles fluctuaciones en el coste de la electricidad que puedan hacer que la planta que integra la tecnología de CDI requiera unas prestaciones distintas. Considerando que se pueda modificar el precio de la electricidad a valores de $0.15 \text{ €}\cdot\text{kWh}^{-1}$, la eficiencia de ciclo debería aumentar hasta el 54 %. Y se requerirían velocidades de desionización de $13.5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. Es decir, para que la integración de la tecnología de CDI iguale los beneficios de la planta de ósmosis inversa, se tendrían que conseguir eficiencias de ciclo entre un 30 – 55 % y unas velocidades de desalinización entre 12 – $13.5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, ambos rangos podrían considerarse factibles en un plazo corto-medio de tiempo.

Para reforzar la idea de que serían esperables mejoras en las prestaciones de esta tecnología en unos plazos relativamente cercanos, conviene destacar que en el año 2011 en este mismo grupo de investigación se reportaron velocidades de adsorción de iones con materiales de electrodo sin optimizar de aproximadamente $1 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ con rendimientos muy pobres en la eficiencia del ciclo [44], posteriormente, en este trabajo de tesis se ha operado con éxito un prototipo de desionización capacitiva que, en ciertas condiciones, ha alcanzado velocidades de desionización de $2 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (ver apartado 5.1), y en los estudios de dispositivos más pequeños, en celdas de flujo de laboratorio (Capítulo 4) se han conseguido valores preliminares de $1.7 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ con eficiencias de desionización de 10 % que, con pequeñas modificaciones en las condiciones de

operación del sistema, se han incrementado hasta $6 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ con unas eficiencias de ciclo de 8 %. Esto da una indicación de la tendencia en las prestaciones de la desionización capacitiva conseguidas en los últimos años e indica que, si bien el prototipo construido en este trabajo tiene margen de mejora, parece razonable pensar que modificaciones en las propiedades de los materiales de los electrodos, combinadas con mejoras en los modos de operación así como en el diseño del dispositivo permitan alcanzar valores superiores a $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ en velocidad de desionización y eficiencias de ciclo de alrededor del 30 % en un periodo de tiempo relativamente corto, lo cual abriría potencialmente la oportunidad a más campos de aplicación de la CDI.

Vale la pena mencionar que en esta tesis doctoral se ha conseguido mejorar las velocidades específicas de desionización mediante cambios en las condiciones de operación (ver Capítulo 4) sin embargo no se estudiado la optimización de la recuperación de energía en la etapa de regeneración que podría mejorar considerablemente las eficiencias de ciclo. Además, es de esperar que se alcancen mejoras importantes en cuanto al desarrollo de materiales, teniendo en cuenta el número de estudios realizados sobre materiales para electrodos de CDI (ver Capítulo 1) así como nuevos diseños de los desionizadores con electrodos flexibles o minimizando las resistencias asociadas a los dispositivos.

En las condiciones presentadas en los apartados anteriores, parece claro que una planta de desionización capacitiva actualmente solo será competitiva en términos de Coste Capital en aquellas situaciones en las que no sea requerido un elevado caudal másico de retirada de iones, esto es en aplicaciones donde la producción de agua sea relativamente baja y el salto de concentración requerido sea pequeño, por ejemplo, sin la necesidad de producir agua dulce, y además en condiciones donde la alternativa tecnológica viable resulta demasiado cara o difícilmente implementable por la falta de suministro hídrico.

Los resultados obtenidos en la estimación de los costes de las plantas fundamentados en la operación de un prototipo de CDI experimental, han permitido desarrollar unos algoritmos basados en la evolución del Coste Capital asociado a la velocidad específica de desionización y en el impacto que tiene la eficiencia del dispositivo en los costes de operación. De esta forma, se ha creado una herramienta que permite evaluar la viabilidad de la implementación de la CDI para el tratamiento de aguas salobres para un proceso que resulte rentable en las circunstancias particulares de la aplicación. Otra utilidad de esta herramienta es servir como base para definir las prestaciones mínimas que debe alcanzar un dispositivo para que una aplicación concreta llegue a ser viable.

Conclusiones

En el desarrollo de esta 3ª Parte, se han evaluado las prestaciones en términos de desalinización y energéticos de diferentes dispositivos de flujo de desionización capacitiva.

Conclusiones **Capítulo 4**

Para ello, en primer lugar se ha verificado el mantenimiento de la capacitancia específica al realizar la prueba de concepto desde celda Swagelok® (0.785 cm²) en condiciones estáticas con K₂SO₄, a dispositivos con electrodos de 10 cm² y condiciones de recirculación de electrolitos salinos (NaCl).

Las principales conclusiones a las que se llega en el estudio eléctrico de celdas de flujo con colectores de titanio y Picatif BP10 depositado como tinta son las siguientes:

- Existe una dependencia de la respuesta energética del sistema de desionización ante cambios en la concentración del electrolito a tratar y de la densidad de corriente aplicada.
 - Mayores contenidos salinos permiten la aplicación de densidades de corriente mayores.
- Sin embargo, las eficiencias de ciclo medida con parámetros eléctricos no superan el 60 %.

Posteriormente se han evaluado las prestaciones en celdas de flujo en las que se han mantenido las dimensiones de los electrodos pero en las que se ha aumentado la carga másica de los electrodos y se ha incrementado el número de electrodos y por lo tanto el de compartimentos que las componen. De manera que se ha realizado un escalado no en términos de incremento de superficie electródica sino en términos de cantidad de material empleado en un dispositivo cuyos componentes pasivos y diseños de electrodos era el equivalente. En esta configuración se han estudiado las prestaciones de desalinización de disoluciones de 15 g·L⁻¹ de dos carbones activados así como las condiciones de operación idóneas (voltaje, caudal de electrolito) para estas celdas. Se ha realizado la evaluación de los resultados analizando los términos eléctricos de forma conjunta con el análisis químico. Las conclusiones más relevantes de este estudio se enumeran a continuación:

- La implementación de un electrodo de referencia Ag/AgCl permite realizar la monitorización de la evolución de los potenciales de los electrodos positivo y negativo y determinar las condiciones en que aparecen reacciones no deseadas de naturaleza faradáica. Este seguimiento adquiere importancia a la hora de operar a voltajes en los que se sospeche que dichas reacciones parásitas puedan estar teniendo lugar.

Dispositivos Experimentales de CDI

Celdas de Flujo & Prototipo

- Voltajes de 1.5 V suponen la aparición de reacciones secundarias en el electrodo positivo que reducen tanto la eficiencia y el grado de desalinización como la vida útil del propio electrodo. Se recomienda establecer voltajes máximos de carga (desionización) de 1.2 V.
- La fluidodinámica asociada a la recirculación del electrolito puede tener un mayor o menor efecto en el grado de desionización. Además, en el rango de caudales estudiado, se va a ver condicionada por el tipo de propiedades texturales que presente el carbón activado empleado en la fabricación de los electrodos. El YP80F al presentar una gran porcentaje de microporos en comparación con los mesoporos (ratio mesoporos/microporos: 0.08 en YP80F frente a 0.91 para el Picactif BP10) la velocidad de desionización depende del caudal de electrolito establecido: mayores caudales implican mayores problemas difusivos en los microporos reduciendo la cantidad de iones adsorbida.
- Se ha seleccionado el carbón activado Picactif BP10 como el material activo con prestaciones de desionización más prometedoras de cara al escalado de la tecnología.
- En las celdas de flujo basadas en electrodos de titanio con carbón activado Picactif BP10 se han conseguido alcanzar $2.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ y eficiencias energéticas en torno al 35 %.
- Mediante el reemplazo por grafito expandido y el mantenimiento del espesor total del electrodo se consiguen velocidades de desionización próximas a las obtenidas en electrodos que empleaban titanio como colector de corriente. De esta manera, se puede concluir que pese a que se observó un aumento en la ESR al utilizar grafito expandido, no se han visto perjudicadas las prestaciones de desionización.
- Se consiguió aumentar la velocidad de desionización al aplicar mayores densidades de corriente. Operando entre $12.5 - 15 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ en condiciones de $90 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ y 1.2 V, se alcanzan en torno a $6.5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ y se han aumentado las eficiencias energéticas hasta un 40 %. Se ha puesto de manifiesto que las bajas eficiencias deben estar relacionadas con la desorción de co-iones y que afectarán en mayor o menor medida dependiendo de la densidad de corriente aplicada.
- Las densidades de corriente en la carga y en la descarga deben adaptarse a un mecanismo en el cual en carga se asegure un alto grado de desalinización, aplicando

Dispositivos Experimentales de CDI

Celdas de Flujo & Prototipo

densidades de corriente moderadas mientras que la de descarga debe seleccionarse de manera que maximice la energía liberada y permita una expulsión de los iones de los electrodos adecuada.

- Se ha evaluado el efecto de la densidad de descarga para conseguir mejores rendimientos energéticos sin perjudicar las prestaciones de desalinización. Se ha concluido que para $12.5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ en carga, establecer la descarga en $7.5 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ permite mantener una velocidad de desalinización en torno a 6 ($6.23 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) y aumentar la eficiencia dinámica hasta un 61 %.

Conclusiones **Capítulo 5**

En cuanto a los resultados obtenidos a escala de prototipo con electrodos de 300 cm^2 apilados en 10 celdas, se puede concluir que:

- El Módulo de Desionización Capacitiva prototipo permite caracterizar las prestaciones eléctricas y químicas en unas condiciones similares a las de operación en una situación real de tratamiento de aguas salobres.
- Las condiciones fluidodinámicas del Módulo de Desionización Capacitiva prototipo son apropiadas para asegurar un caudal de iones adecuado, aunque es posible que la ausencia de una distribución de flujo masiva sea la causa de la reducción en la velocidad de desionización del sistema. Se hace evidente la necesidad de mejoras en las condiciones hidráulicas del sistema experimental y mejorar la velocidad específica de desionización.
- Se ha verificado que, estableciendo las condiciones de densidad de corriente óptimas entre la etapa de carga y la de descarga, se podría llegar a conseguir que la mayor parte de la energía puesta en juego se invirtiera en llevar a cabo la electroadsorción de iones de interés. En estas condiciones se han alcanzado unas prestaciones de desionización que presenta el Módulo de Desionización Capacitiva prototipo de aproximadamente $2 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ con eficiencias energéticas de 55 % y 8 % en desionización y en el ciclo, respectivamente.
- Se han establecido las bases para realizar una posterior evaluación económica de la integración de la tecnología de CDI en distintos escenarios.

Dispositivos Experimentales de CDI Celdas de Flujo & Prototipo

- Se han estudiado dos casos de implementación de la desionización capacitiva: potabilización de aguas salobres en lugar de la ósmosis inversa, y la aplicación de la tecnología de CDI como alternativa para el aumento en la producción de agua potable sin incrementar el agua de captación integrada en una planta de ósmosis inversa.
- La estimación económica indica que tendría que producirse una mejora substancial en las prestaciones de la tecnología de CDI para hacerla viable en el reemplazo de la ósmosis inversa en la producción de agua potable. Sin embargo, si bien en su estado de desarrollo actual tampoco es aún viable para su la integración en plantas de ósmosis para la actualización de su producción, en un escenario a considerar a corto-medio plazo sería razonable pensar que fuera un posible nicho de mercado de la desionización capacitiva.

Referencias 3ª Parte

- [1] Y. Qu, T. F. Baumann, J. G. Santiago, and M. Stadermann, "Characterization of Resistances of a Capacitive Deionization System," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 16, pp. 9699–9706, Aug. 2015.
- [2] R. Zhao, O. Satpradit, H. H. M. Rijnaarts, P. M. Biesheuvel, and A. Van Der Wal, "Optimization of salt adsorption rate in membrane capacitive deionization," *Water Res.*, vol. 47, no. 5, pp. 1941–1952, 2013.
- [3] T. Kim and J. Yoon, "CDI ragone plot as a functional tool to evaluate desalination performance in capacitive deionization," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 2, pp. 1456–1461, 2015.
- [4] S. Porada, M. Bryjak, A. Van Der Wal, and P. M. Biesheuvel, "Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization," *Electrochim. Acta*, vol. 75, pp. 148–156, 2012.
- [5] M. E. Suss, S. Porada, X. Sun, P. M. Biesheuvel, J. Yoon, and V. Presser, "Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 2296–2319, 2015.
- [6] E. García-Quismondo, R. Gómez, F. Vaquero, A. L. Cudero, J. Palma, and M. Anderson, "New testing procedures of a capacitive deionization reactor.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 20, pp. 7648–56, May 2013.
- [7] M. E. Suss, T. F. Baumann, M. a. Worsley, K. a. Rose, T. F. Jaramillo, M. Stadermann, and J. G. Santiago, "Impedance-based study of capacitive porous carbon electrodes with hierarchical and bimodal porosity," *J. Power Sources*, vol. 241, pp. 266–273, Nov. 2013.
- [8] N. VOUTCHKOV, *Desalination engineering: planning and design*. 2012.
- [9] S. Porada, R. Zhao, a. van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, "Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, no. 8, pp. 1388–1442, Oct. 2013.
- [10] F. J. Álvarez-gonzález, J. A. Martín-ramos, J. Díaz, J. A. Martínez, and A. M. Pernía, "Energy-Recovery Optimization of an Experimental CDI Desalination System," *IEEE Transation Ind. Electron.*, vol. 63, no. 3, pp. 1586–1597, 2016.
- [11] E. García-Quismondo, C. Santos, J. Soria, J. Palma, and M. a Anderson, "New Operational Modes to Increase Energy Efficiency in Capacitive Deionization Systems.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 50, pp. 6053–6060, May 2016.
- [12] E. García-Quismondo, C. Santos, J. Lado, J. Palma, and M. a Anderson, "Optimizing the energy efficiency of capacitive deionization reactors working under real-world conditions.," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 20, pp. 11866–72, 2013.
- [13] F. Walsh, *Un primer curso de ingeniería electroquímica*. 2000.

- [14] M. a. Anderson, A. L. Cudero, and J. Palma, "Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete?," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 12, pp. 3845–3856, Apr. 2010.
- [15] S. Vaquero, J. Palma, M. Anderson, and R. Marcilla, "Mass-Balancing of Electrodes as a Strategy to Widen the Operating Voltage Window of Carbon / Carbon Supercapacitors in Neutral Aqueous Electrolytes," vol. 8, pp. 10293–10307, 2013.
- [16] Z. Chen, H. Zhang, C. Yang, X. Sun, H. Guo, C. Wu, F. Xue, and L. Gao, "Effects of ageing and incorporation of ion-exchange membrane on the electrosorption performance of activated carbon based electrodes modules," *Desalin. Water Treat.*, vol. 51, no. 16–18, pp. 3489–3496, Apr. 2013.
- [17] B. Shapira, E. Avraham, and D. Aurbach, "Side Reactions in Capacitive Deionization (CDI) Processes : The Role of Oxygen Reduction," *Electrochim. Acta*, vol. 220, pp. 285–295, 2016.
- [18] W. Tang, D. He, C. Zhang, P. Kovalsky, and T. D. Waite, "Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes," *Water Res.*, vol. 120, 2017.
- [19] E. Avraham, M. Noked, I. Cohen, A. Soffer, and D. Aurbach, "The Dependence of the Desalination Performance in Capacitive Deionization Processes on the Electrodes PZC," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 12, p. P168, 2011.
- [20] S. Kashihara, S. Otani, H. Orikasa, and Y. Hoshikawa, "A quantitative analysis of a trace amount of hydrogen in high temperature heat-treated carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3310–3314, 2012.
- [21] W. T. Di He, C. Zhang, P. Kovalsky, and T. . D. Waite, "Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes," vol. 120, pp. 229–237, 2017.
- [22] A. N. Holubowitch and A. Omosebi, "Quasi-steady state polarization reveals the interplay of capacitive and faradaic processes in capacitive deionization," *Fundam. Appl. Chemelectrochem*, pp. 1–12, 2017.
- [23] S. Vaquero, J. Palma, M. Anderson, and R. Marcilla, "Mass-Balancing of Electrodes as a Strategy to Widen the Operating Voltage Window of Carbon / Carbon Supercapacitors in Neutral Aqueous Electrolytes," vol. 8, pp. 1–16, 2013.
- [24] H. Li, L. Zou, L. Pan, and Z. Sub, "Novel Graphene-Like Electrodes for Capacitive Deionization," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 22, pp. 8692–8697, 2010.
- [25] X. Xu, M. Wang, Y. Liu, T. Lu, and L. Pan, "Ultrahigh desalinization performance of asymmetric flow-electrode capacitive deionization device with an improved operation voltage of 1 . 8 V Ultrahigh desalinization performance of asymmetric flow-electrode capacitive deionization device with an improve," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, pp. 189–195, 2017.
- [26] L. Han, K. G. Karthikeyan, M. a. Anderson, and K. B. Gregory, "Exploring the impact of pore size distribution on the performance of carbon electrodes for capacitive deionization," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 430, pp. 93–99, Sep. 2014.

- [27] Y. Bouhadana, M. Ben-Tzion, A. Soffer, and D. Aurbach, "A control system for operating and investigating reactors: The demonstration of parasitic reactions in the water desalination by capacitive de-ionization," *Desalination*, vol. 268, no. 1–3, pp. 253–261, Mar. 2011.
- [28] J. Gonzalez-García, P. Bonete, E. Expósito, V. Montiel, A. Aldaz, and R. Torregrosa-Maciá, "Characterization of a carbon felt electrode: structural and physical properties," *J. Mater. Chem.*, vol. 9, pp. 419–426, 1999.
- [29] F. a. AlMarzooqi, A. a. Al Ghaferi, I. Saadat, and N. Hilal, "Application of Capacitive Deionisation in water desalination: A review," *Desalination*, vol. 342, pp. 3–15, Jun. 2014.
- [30] R. Zhao, S. Porada, P. M. Biesheuvel, and a. van der Wal, "Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis," *Desalination*, vol. 330, pp. 35–41, Dec. 2013.
- [31] E. Avraham, M. Noked, Y. Bouhadana, A. Soffer, and D. Aurbach, "Limitations of Charge Efficiency in Capacitive Deionization II. On the behaviour of CDI cells comprising two activated carbon electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, no. 10, p. P157, 2009.
- [32] I. Cohen, E. Avraham, M. Noked, A. So, and D. Aurbach, "Enhanced Charge Efficiency in Capacitive Deionization Achieved by Surface-Treated Electrodes and by Means of a Third Electrode," pp. 19856–19863, 2011.
- [33] P. M. Biesheuvel, S. Porada, M. Levi, and M. Z. Bazant, "Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 18, no. 5, pp. 1365–1376, Feb. 2014.
- [34] T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, "Capacitive Deionization Technology™: An alternative desalination solution," *Desalination*, vol. 183, no. 1–3, pp. 327–340, Nov. 2005.
- [35] J. E. Dykstra, K. . J. Keesman, P. M. Biesheuvel, and A. van der Wal, "Theory of pH changes in water desalination by capacitive deionization," *Water Res.*, vol. 119, pp. 178–186, 2017.
- [36] T. Wolf, "Lang Factor Cost Estimates," *Capital Project Management Support* .
- [37] A. Valero, "La desalacion como alternativa al PHN," *CIRCE-Centro Investig. Recur. y Consum. Energéticos*, vol. <http://cir>, 2001.
- [38] W. H. Organization, "Desalinización para el suministro de agua potable segura. Guía de los aspectos ambientales y de salud aplicables a la desalinización.," *Ginebra*, p. 2007, 2007.
- [39] A. D. Khawaji, I. K. Kutubkhanah, and J. Wie, "Advances in seawater desalination technologies," *Desalination*, vol. 221, pp. 47–69, 2008.
- [40] A. Al-Karaghoulí and L. L. Kazmerski, "Energy consumption and water production cost of conventional and renewable-energy-powered desalination processes," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 24, pp. 343–356, Aug. 2013.
- [41] N. Ghaffour, T. M. Missimer, and G. L. Amy, "Technical review and evaluation of the economics of water desalination: Current and future challenges for better water supply sustainability," *Desalination*, vol. 309, no. 2013, pp. 197–207, Jan. 2013.

- [42] A. Drak and M. Adato, "Energy recovery consideration in brackish water desalination," *Desalination*, vol. 339, pp. 34–39, Apr. 2014.
- [43] "IV . 12 . Precio neto de la electricidad para uso doméstico y uso industrial.," 2017.
- [44] E. García-Quismondo, C. Santos, J. Palma, and M. a. Anderson, "On the challenge of developing wastewater treatment processes: capacitive deionization," *Desalin. Water Treat.*, no. December 2014, pp. 1–10, Dec. 2014.
- [45] A. M. Lezaun, "Diseño de una planta desaladora en el municipio de Telde (Canarias)." 2014.

4ª Parte



Conclusiones Finales

Capítulo 6. Conclusiones & Retos en CDI

6.1. Conclusiones

La presente tesis doctoral ha profundizado en el conocimiento y estudio de la tecnología de desionización capacitiva para su aplicación en el tratamiento de aguas altamente salobres. En primer lugar se han estudiado las propiedades electroquímicas en relación con las características texturales de distintos materiales carbonosos de pequeño tamaño (0.785 cm^2), lo que ha permitido seleccionar materiales prometedores para la fabricación de electrodos de dimensiones mayores (10 cm^2) y realizar la prueba de concepto en dispositivos de celda de flujo en condiciones dinámicas. En estos dispositivos se ha podido llevar a cabo tanto el estudio en disoluciones con distintos contenidos salinos como la evaluación del impacto de distintas variables de operación en las prestaciones de eliminación de iones y en el balance energético. Por último, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en las celdas de flujo, se ha escalado el concepto ensamblando un prototipo de Módulo de Desionización Capacitiva con electrodos de 300 cm^2 de área geométrica en el que se han evaluado las prestaciones de desalinización y los consumos energéticos simulando las condiciones reales de operación. Sobre la base del funcionamiento del prototipo se llevó a cabo un análisis económico de la tecnología que ha permitido estimar el Coste Capital y los costes de operación de una planta de Desionización Capacitiva para tratamiento de aguas salobres en diferentes escenarios. A continuación, se han incluido las conclusiones más relevantes extraídas de la discusión de los resultados, considerando los objetivos específicos a alcanzar.

Estudio de materiales carbonosos prometedores para electrodos de CDI

Mediante la evaluación de las prestaciones electroquímicas y las propiedades fisicoquímicas de los materiales carbonosos estudiados se ha concluido que, no sólo es necesario el empleo de un material con una elevada superficie específica si no también es necesario que, para valores superiores a $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, como es el caso de los materiales carbonosos en polvo, los materiales presenten una contribución tanto de microporos como de mesoporos. Sin embargo, para aquellos materiales, fibras comerciales y CNTf-MeOx, con valores de superficie específica inferiores al mencionado, se requiere un balance entre sus propiedades de conductividad eléctrica y su composición química así como un aumento en la carga másica de los mismos.

Los materiales cuyas prestaciones han destacado más han sido los carbones activados. Además de sus propiedades texturales, el procedimiento empleado en la fabricación de electrodos para desionización capacitiva a partir de estos materiales también afecta en las prestaciones finales, de manera que el conformado en formato de pasta de carbón, al permitir mayores cantidades de

4ª Parte | Conclusiones Finales

material activo por unidad de superficie del electrodo presenta mejores valores de capacitancia específica.

En este contexto se han elegido los carbones activados como material activo más prometedor, de los evaluados en esta tesis, para ensamblar una celda de flujo tipo filtro-prensa en la que realizar la evaluación de sus propiedades en términos no sólo de capacitancia sino también de sus prestaciones de desionización en condiciones de recirculación de electrolitos salinos.

La celda de flujo ensamblada con electrodos con carbón activado aplicado en forma de tinta sobre sustrato de titanio, ha permitido evaluar en términos de eléctricos las prestaciones del carbón activado Picatif BP10 en disoluciones con distinto contenido salino. Se ha concluido que, en términos de eficiencia eléctrica, las prestaciones de la desionización capacitiva pueden verse favorecidas por la conductividad iónica del agua a tratar y que las condiciones de densidad de corriente establecida en la carga y en la descarga pueden tener un impacto considerable en la eficiencia del dispositivo pudiendo condicionar la velocidad de eliminación de iones.

Atendiendo a estas conclusiones, se ensamblaron celdas con electrodos de pasta de carbón activado en las que se llevó a cabo el estudio del impacto de las condiciones de operación en las prestaciones eléctricas y de retirada de sales a la hora de llevar a cabo el tratamiento de aguas con un contenido en salino en el rango considerado como altamente salobre.

Efecto de las condiciones de operación en dispositivos de CDI en escala de laboratorio

Para evaluar el efecto de las condiciones de voltaje y operación en celdas de flujo de CDI se ensamblaron dos celdas de titanio como colector de corriente y dos carbones activados: Picatif BP10 y YP80F. De estas dos celdas se puede concluir que cambios en las condiciones de voltaje y caudal no tienen un impacto elevado en la velocidad de desionización ni en la eficiencia energética, pero mediante la monitorización de los potenciales de los electrodos positivos y negativos se han identificado reacciones secundarias que conllevan al empeoramiento del grado de desionización y de la eficiencia energética en todas las celdas de flujo ensambladas cuando el voltaje de celda se estableció en 1.5 V.

Se ha concluido que las condiciones de operación con mayor impacto en la velocidad específica de desionización y en la eficiencia energética son las densidades de corriente establecidas en las etapas de carga (desionización) y descarga (regeneración). Se puede afirmar que mediante el aumento en la densidad de corriente aplicada en la etapa de carga se ha conseguido triplicar la velocidad de desalinización de celdas de flujo de CDI, y que en disoluciones altamente salobres es necesaria una densidad de corriente más baja en la descarga que en la carga que permita realizar una etapa de regeneración en la que los iones se desorban en su gran mayoría dejando la superficie del electrodo prácticamente sin iones. De esta manera se minimiza la pérdida de energía asociada a

4ª Parte | Conclusiones Finales

la desorción de los co-iones que tendría lugar en el ciclo consecutivo de carga y que reduciría la eficiencia energética en dicha etapa y por lo tanto la velocidad específica de desionización.

Efecto del escalado desde celda de flujo hasta prototipo de Módulo de Desionización Capacitiva

Finalmente, se llevó a cabo el escalado de las dimensiones de los electrodos de celda de flujo (10 cm^2) hasta dimensiones de 300 cm^2 que es una escala técnica adecuada para estimar el funcionamiento de una planta industrial. Estos electrodos apilados en 10 celdas permitieron ensamblar un prototipo de desionizador. Teniendo en cuenta los resultados conseguidos en celda de flujo, el prototipo ensamblado se ensayó en condiciones de 1.2 V con densidades de corriente en carga superiores a las de descarga. En estas condiciones la velocidad específica de desionización es de $2 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ con una eficiencia energética en desionización del 55 % y recuperando 15 % de dicha energía, lo que equivale a un rendimiento de ciclos de 8 %. Considerando los resultados asociados al prototipo de desionización, se ha demostrado la viabilidad técnica de la desionización capacitiva en condiciones de operación más cercanas a su aplicación industrial, obteniéndose las principales figuras de mérito del dispositivo ensayado a nivel de prototipo, que se utilizaron para la evaluación económica posterior de distintos escenarios de integración de la desionización capacitiva.

Evaluación de distintos escenarios de implementación de CDI

Las mayores limitaciones para llevar a cabo la implementación industrial de la CDI están asociadas a las prestaciones de los materiales de electrodo ya que éstos no presentan la suficiente capacidad de retirar iones como para que dicha tecnología pudiera reemplazar a la ósmosis inversa para el tratamiento de aguas altamente salobres con el estado actual de la tecnología. No obstante, mediante la obtención de avances y progresos en materiales de electrodos y en el diseño de estos dispositivos, parece razonable pensar que la obtención de mejoras tanto en la capacidad de retener iones como en los consumos energéticos permitan que la tecnología pueda resultar competitiva en términos tanto de coste del inmovilizado como de operación y mantenimiento con una inversión y una rentabilidad razonable en situaciones en las que no sea requerido un elevado caudal másico de retirada de iones, esto es en aplicaciones de tratamiento de aguas salobres con un contenido salino elevado donde la producción de agua sea relativamente baja y el salto de concentración requerido sea pequeño.

Por lo tanto, esta tesis doctoral demuestra que la desionización capacitiva puede aplicarse en el tratamiento de aguas altamente salobres, obteniéndose diferentes ratios de eliminación de iones y eficiencias energéticas mediante el establecimiento de distintas condiciones de operación. Para alcanzar velocidades de desalinización elevadas sin que el consumo neto de energía se vea condicionado se deben establecer aquellas condiciones de operación que permitan minimizar las reacciones secundarias (principalmente, oxidación del carbón y desorción de co-iones). Sin embargo,

4ª Parte | Conclusiones Finales

hay que destacar que de acuerdo a los resultados obtenidos en esta Tesis Doctoral, se requiere optimizar las prestaciones de adsorción del sistema y mejorar la capacidad de recuperación de energía de los módulos de desionización para hacer que la desionización capacitiva resulte viable en las condiciones estudiadas.

6.2. Conclusions

This doctoral thesis has deepened in the knowledge of capacitive deionization technology for its application in the treatment of highly brackish water. Firstly, the electrochemical properties have been studied in relation to the textural characteristics of different carbonaceous materials on a small scale (0.785 cm^2), which has allowed to select promising materials for the manufacture of larger electrodes (10 cm^2) and to perform a proof-of-knowledge in flow-cell devices. These cells have been able to carry out both electrolyte studies with different saline contents and the evaluation of the impact of different operating variables on not only the ion removal performance but also, on energy considerations. Finally, considering results obtained in laboratory devices, a pilot plant reactor prototype (300 cm^2) has been assembled in which both the scale change effect and the results associated with the desalination and energy consumption were addressed. Therefore, the most relevant conclusions drawn from the discussion of the results, considering the specific objectives to be achieved, are shown.

Development of Electrode Materials for CDI Applications Study

Discussing the electrochemical performance and the physicochemical properties of the carbonaceous materials evaluated, it has been concluded that not only the use of a material with a high specific surface is necessary, but also that, for values greater than $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, as in the case of carbon powder, the materials present a contribution of both micropores and mesopores. However, for those materials, such as commercial fibers and CNTf-MeOx, with specific surface values lower than that mentioned, a balance is required between their properties of electrical conductivity and their chemical composition as well as an increase in the mass loading thereof.

Performances of activated carbons were of note among materials tested. In addition to its textural properties, the process for manufacturing electrodes based on these materials also affects the final performance: in a carbon paste format larger amounts of active material per unit of area can be achieved. Thus, better values of specific capacitance than electrodes based on ink applications procedures.

In this context, activated carbons have been chosen as the most promising active material to assemble a filter-press type cell in which perform the evaluation of deionization performances under saline electrolyte recirculation conditions.

4^a Parte | Conclusiones Finales

The flow cell assembled based on titanium electrodes with activated carbon applied as an ink has allowed to evaluate in terms of electric the performance of activated carbon Picatif BP10 in electrolytes with different saline content. It has been concluded that in terms of electrical efficiency the capacitive deionization performance may be favored by the ionic conductivity of the electrolyte and that the conditions of current density established in the charge (deionization) and the discharge (regeneration) can have a considerable impact on the efficiency of the device.

Based on these conclusions, three cells were assembled with activated carbon paste electrodes in which the evaluation of the impact of the operating conditions on the electrical and salt removal performance was carried out in order to treat highly brackish water.

Operational conditions effects on CDI devices at laboratory scale

To evaluate the effect of operating conditions on CDI flow cells, two cells were assembled based on titanium as current collectors and two activated carbons: Picatif BP10 and YP80F, in paste format. From these two cells it can be concluded that they have similar performance since the change in the voltage and flow conditions do not have a high impact on the deionization rate or energy efficiency. However, a higher percentage of micropores (YP80F) leads to higher series equivalent resistances and a decrease in the degree of desalination and energy performance as the flow increases.

In this study, it should be noted that by monitoring the potentials of the positive and negative electrodes in the cells, secondary reactions have been identified that lead to the worsening of the degree of deionization and energy efficiency in all the assembled flow cells when the cell voltage was set to 1.5 V. In these voltage conditions, the reaction in the oxidation of the carbon in the positive electrode is the main cause of the reduction of the performance of the device.

It has been concluded that the operating conditions with the greatest impact on the deionization rate and energy efficiency are current densities established in the charge deionization) and discharge (regeneration) stages. It can be concluded that by increasing the current density applied in the charging step, the rate of desalination of CDI flow cells has been tripled.

It could be stated that in highly brackish electrolytes a current density at the discharge lower than the value of the discharge is required. This allows to carry out a regeneration stage in which the ions are largely desorbed leaving the surface of the electrode practically free of ions. In this fashion, the energy loss associated with the desorption of the co-ions that would take place in the consecutive charge cycle and that would reduce the energy efficiency at that stage and therefore the specific rate of deionization would be minimized.

4ª Parte | Conclusiones Finales

In addition, this mode of operation in which lower current densities in the discharge are established than those of the charge, has allowed the increase in the recovery of energy and therefore the net consumption of energy that would be required is been reduced.

Effect of scaling from flow cell to pilot plant reactor prototype

The scaling-up of the flow cell electrodes (10 cm^2) to dimensions associated with a deionizer prototype (300 cm^2) was carried out. Taking into account the results obtained in flow cell, the assembled prototype was tested under conditions of 1.2 V with higher current densities at charge stage than in discharge. Although the interelectrode gap was kept up as constant as possible, the deionization rate obtained was $\sim 2 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ and an energy efficiency of $\sim 55 \%$. Accordingly, it has been addressed the principal figures of merit associated to the feasibility of the CDI implementation.

Evaluation of different scenarios of CDI implementation

Finally, two different scenarios of CDI plants have been evaluated. The main conclusion is that the greater limitations to carry out the industrial implementation of the CDI are associated to the performance of the electrode materials since they present a lack of capacity to remove ions. Thus, immobilization costs that would suppose a plant of CDI were exorbitant. However, improvements in the ability to retain ions and energy consumption can be achieved by advancing and progressing in the scaling-up process and in the design of capacitive deionization devices considering the great influence of current densities as well.

This doctoral thesis demonstrates that the capacitive deionization can be applied in the treatment of highly brackish water, obtaining different ratios of ion removal and energy efficiencies through the establishment of different operating conditions. In order to reach high desalination rates without the net energy consumption being conditioned, the operating conditions must be established to minimize the secondary reactions (mainly carbon oxidation and desorption of co-ions). However, it should be noted that further research is needed to improve as well as optimize the performance of a CDI device.

6.3. Retos futuros en Desionización Capacitiva

Teniendo en cuenta las conclusiones de este trabajo de investigación, se han hecho evidentes ciertas necesidades y limitaciones que la tecnología de desionización capacitiva tendrá que superar para conseguir ser una tecnología plenamente comercial y que se pueden construir plantas de tratamiento de aguas basadas en ella. A continuación se muestran algunos de los aspectos y retos que se han considerado más importantes a explorar en el futuro.

4ª Parte | Conclusiones Finales

1. Estrategias para aumentar la capacidad de retención de iones de los electrodos.
 - a) Aumentar la cantidad de material activo por unidad de superficie de los electrodos mediante tratamientos superficiales que puedan mejorar la conductividad de los carbones activados para no tener que emplear agentes conductores en las mezclas para fabricar electrodos o bien mediante la evaluación de alternativas a los aglomerantes poliméricos utilizados actualmente.
 - b) Continuación con el estudio del desarrollo de materiales novedosos basados en CNTf con óxidos metálicos. Búsqueda de óxidos alternativos para evaluar distintas propiedades finales de los electrodos por ejemplo nanopartículas de óxido de titanio. Automatización del proceso de fabricación de las CNTf con óxidos metálicos para la producción a mayor escala y con mayores cargas másicas.
2. Mejoras en el diseño de los dispositivos de CDI.
 - a) Diseños que minimicen el espacio interelectródico y que garanticen un mejor contacto entre el material activo del electrodo y el electrolito. Diseños basados en fieltros de carbón con carbón activado embebido en su estructura en los que el flujo del electrolito se establezca a través del electrodo.
 - b) Optimización del diseño de los colectores de corriente y de las conexiones eléctricas de manera que se minimicen las pérdidas de energía en estos puntos de conexionado.
 - c) Diseños con geometrías cilíndricas similares a las utilizadas en los supercondensadores comerciales. Para ello se requieren electrodos flexibles y un estudio del diseño de los componentes necesarios (separadores, conexiones eléctricas e hidráulicas) y de cómo se realizaría la introducción del electrolito y la recirculación del mismo en este diseño.
 - d) Diseños que permitan monitorizar el potencial de cada celda y evaluar mediante el cambio en el perfil de voltaje el estado en el que se encuentra la misma.
3. Estudio de condiciones para minimizar la presencia de reacciones secundarias.
 - a) Evaluación de alternativas a la introducción de gases inertes para retirar el oxígeno disuelto del electrolito. Etapas de pretratamiento previas para la reducción de oxígeno basadas en sonicación o en el enfriamiento del electrolito para reducir la solubilidad del oxígeno. Aprovechamiento de conocimientos en otras disciplinas para el

4ª Parte | Conclusiones Finales

desarrollo de técnicas que favorezcan la reacción de reducción del oxígeno disuelto de forma previa a la introducción en el dispositivo de CDI.

- b) Aplicación de la estrategia del balance de masas empleada en supercondensadores para proteger el electrodo positivo de las reacciones de oxidación.
 - c) Recubrimientos de los electrodos basadas en nanopartículas que permitan modificar la carga superficial de los electrodos generando un sobrepotencial que permita ralentizar la aparición de reacciones secundarias.
4. Realizar pruebas de concepto en prototipo de reactor de desionizador con aguas reales.
- a) En primer lugar sería necesario un estudio de las prestaciones del prototipo de reactor realizando el tratamiento de un polielectrolito de composición lo más similar a un agua real a tratar. Evaluación de mecanismos de adsorción preferente de iones en función de las condiciones eléctricas y fluidodinámicas del dispositivo.
 - b) Realización de ensayos con aguas reales. Se tendrá que minimizar los procesos de ensuciamiento de los electrodos por formación de depósitos de sales. Evaluación de métodos de lavado de electrodos mediante electrolitos ácidos que minimicen la aparición de estos precipitados.
5. Estudio del envejecimiento de los electrodos.
- a) Determinando las condiciones de operación óptimas, llevar a cabo un estudio de la ciclabilidad de los electrodos bajo distintas condiciones de recirculación del electrolito. Realización de caracterización fisicoquímica del estado inicial y final del material activo de los electrodos así como en etapas intermedias de dicho estudio de envejecimiento.
6. Automatización del proceso en planta piloto.
- a) Diseño de algoritmos de control para establecer el modo de operación y realizar de forma automática el cambio de etapa entre la carga y la descarga así como el cambio de líquidos en las mismas.
 - b) Seguimiento del modo de operación en función de la conductividad de salida en comparación con la de entrada y la implementación del seguimiento de los perfiles de voltajes en los electrodos positivo y negativo. La primera opción requeriría de la realización de una figura de mérito que permita determinar la concentración a partir de medidas de conductividad aunque se presenten variaciones de pH. Para ello se

4ª Parte | Conclusiones Finales

hace necesario realizar un estudio exhaustivo del balance de iones que se establece en el sistema. En cuanto al seguimiento de la evolución de los voltajes individuales permitiría la identificación de la presencia de reacciones faradáicas.

7. Diseño de un sistema de gestión y control de la recuperación de la energía almacenada en la etapa de carga.
 - a) En dispositivos o bien tamaño prototipo o mayores dimensiones se requiere profundizar en el conocimiento de la gestión y de los sistemas de electrónica de potencia necesarios para realizar una óptima gestión de la energía puesta en juego en los dispositivos de CDI.
 - b) Optimización de protocolos de gestión energética de un banco de ensayos de CDI con reactores trabajando en etapas de carga y descarga de forma alterna

5ª Parte

| Contribuciones Científicas

Capítulo 7. Contribuciones Científicas

7.1. Participación en Proyectos

- ***Aplicación de la Desionización Capacitiva a Aguas Residuales (ADECAR).***

Entidad financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación/ Subprograma INNPACTO 2011 (IPT-2011-1450-310000). Entidades participantes: Isolux Ingeniería, S.A. (Coordinador); IMDEA Energía; Nanoquímica, S.L.; Proingesa; Universidad de Córdoba. Duración, desde: 09/2011, hasta: 08/2014.

El objetivo general del proyecto ADECAR fue aplicar la tecnología de desionización capacitiva a la regeneración de aguas residuales urbanas e industriales, dulces y salobres, para eliminar de forma eficiente nutrientes disueltos, en particular especies iónicas que contengan nitrógeno y fósforo, así como sulfatos. En cuanto a los objetivos específicos que perseguía el proyecto se enumeran a continuación:

1. Desarrollar la tecnología de CDI para las características específicas de las aguas residuales a escala laboratorio.
2. Seleccionar los electrodos y soportes más adecuados para las aguas residuales en función de la densidad de carga iónica que pueden adsorber, su resistividad, la reversibilidad de la carga y descarga, y también la selectividad frente a distintos tipos de iones.
3. Identificar y ajustar las variables de proceso más importantes de esta aplicación para conseguir la mayor eficiencia energética posible.
4. Simular la integración de la tecnología dentro de la planta de tratamiento de aguas residuales como una más de las operaciones unitarias que la componen, con la finalidad inicial de procesos terciarios para la regeneración de las aguas residuales.
5. Validar la tecnología con aguas residuales procedentes de una EDAR real.
6. Optimizar el coste económico de la tecnología.

- ***Desionización Capacitiva para el tratamiento de Salmueras procedentes de plantas de Ósmosis Inversa de Agua Salobre (DC-SOIAS).***

Entidad financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad/ Subprograma Retos Colaboración 2015 (RTC-2015-3969-5). Entidades participantes: GS-INIMA (Coordinador); PROINGESA; Fundación IMDEA Energía. Duración, desde: 09/2015, hasta: 08/2018.

El proyecto DC-SOIAS, Desionización Capacitiva para el tratamiento de Salmueras procedentes de plantas de Ósmosis Inversa de Agua Salobre, inició su periodo de actuación en septiembre de 2015 y tiene prevista su finalización en agosto de 2018. Durante este periodo de tiempo se pretende alcanzar como objetivo principal el desarrollo de la tecnología de CDI para mejorar el despacho de salmueras efluentes en procesos de desalación de aguas salobres subterráneas. Concretamente se investigará la integración de la CDI con los procesos de Ósmosis Inversa (OI), de manera que se logre producir una salmuera con mayor contenido salino y menor caudal volumétrico, y por tanto con un mínimo impacto medioambiental.

La CDI cumple con las siguientes ventajas que la hacen prometedora para su incorporación en procesos de OI en el tratamiento de salmueras:

1. Reducción del consumo energético por metro cúbico de agua tratada: la CDI es capaz de almacenar energía durante la eliminación de iones y posteriormente aprovecharla en el proceso de desorción.
2. Altos rendimientos de recuperación de agua: con un control adecuado del caudal y de la composición del líquido de regeneración, ya que el volumen del rechazo generado depende del contenido salino del mismo. Como cifra se espera conseguir hasta un 20 % más de agua dulce por cada m³ de agua de entrada.

Los objetivos técnicos específicos que persigue el proyecto se enumeran a continuación:

1. Investigar la caracterización precisa de la composición media de las salmueras, tanto en cuanto a las aguas de entrada al proceso como del efluente de salida. Se estudiarán las condiciones de operación en cuanto a caudal y composición de la salmuera alimentada y del rechazo de la CDI.
2. Investigar los materiales de electrodos con propiedades adecuadas para desionización en las condiciones seleccionadas.

3. Diseñar y desarrollar electrodos para la investigación en laboratorio de manera que se pueda caracterizar su comportamiento en celdas electroquímicas bajo condiciones estáticas y en celdas de flujo.
4. Diseñar y desarrollar un Módulo de CDI prototipo con electrodos de mayor tamaño, escalados para mantener prestaciones similares a las obtenidas en los de menor escala.
5. Investigar de manera experimental el Módulo de CDI prototipo en condiciones que permitan simular correctamente las características reales de operación pero en instalaciones controladas de laboratorio.
6. Desarrollar una Unidad de CDI Piloto de Tratamiento de Salmueras la cual esté diseñada a escala real, para conocer su comportamiento en una planta de desalación piloto.
7. Investigar experimentalmente la Unidad Piloto en una planta de tratamiento de aguas subterráneas mediante OI.

7.2. Estancias en Centros de Investigación

En el tercer año de tesis, se realizó una estancia predoctoral de 14 semanas (desde septiembre hasta diciembre de 2015) en el centro de investigación Fraunhofer Chile Research en colaboración con la Pontificia Universidad Católica de Chile. Dicha estancia fue supervisada por el Dr. Rodrigo Escobar y tuvo como objetivo llevar a cabo la evaluación de la aplicación de la desionización capacitiva como una tecnología en el tratamiento y gestión de aguas de minería para la revalorización de las mismas mediante la recuperación de metales de alto valor añadido como el cobre.

La industria minera de Chile se desarrolla fundamentalmente en una de las zonas más áridas del planeta. Por ello se hace necesario promover la planificación estratégica y energética para el aprovechamiento y el uso sostenible de los recursos hídricos. La tecnología de CDI, al realizar de forma simultánea el tratamiento de aguas y el almacenamiento electroquímico de energía, supone un avance en el campo de la gestión de los efluentes acuosos de manera energéticamente eficiente.

Las principales conclusiones de la estancia realizada se resumen en los siguientes puntos:

1. La retirada de iones SO_4^{2-} está condicionada por la química superficial del carbón. No se apreció disminución de la concentración de estos iones mediante CDI seguramente debida a la relativamente elevada concentración de los mismos. Sin embargo se apreció adsorción específica de los iones en los últimos experimentos realizados con aguas reales de pozos cercanos a la industria minera.

2. La tecnología de CDI es capaz de retirar iones Cu^{2+} de disoluciones procedentes de relaves secos reales, que son considerados residuos y que requieren una gestión en la industria minera. De esta manera se lleva a cabo por un lado la revalorización de los relaves de minería, ya que se recupera este ión y se posibilita o bien el almacenamiento de energía en el reactor de CDI o bien la obtención de cobre metálico como subproducto de interés.
3. Es necesario profundizar en el conocimiento de las prestaciones potenciales de la CDI aplicada a este tipo de aguas residuales para ver si viabilidad como proceso de tratamiento de relaves seco energéticamente eficiente.

7.2. Publicaciones & Patente

Los resultados obtenidos en el marco de la presente tesis doctoral de dieron lugar a las siguientes publicaciones:

- *Optimizing the energy efficiency of capacitive deionization reactors working under real-world conditions.* E. García-Quismondo, **C. Santos**, J. Lado, J. Palma, M.A. Anderson. Environmental Science & Technology, 2013, 47, 11866-11872. Factor de Impacto: 5.481 (Cuartil Q1)
- *On the challenge of developing wastewater treatment processes: capacitive deionization.* E. García-Quismondo, **C. Santos**, J. Palma, M.A. Anderson. Desalination and water Treatment, 2014, 1-10. Factor de Impacto: 1.631
- *New Operational Modes to Increase Energy Efficiency in Capacitive Deionization Systems.* E. García-Quismondo, **C. Santos**, J. Soria, J. Palma, M.A. Anderson. Environmental Science & Technology. 2016, 50 (11), 6053–6060. Factor de Impacto: 6.198 (Cuartil Q1)

En proceso de publicación o escritura:

- *Understanding Capacitive Deionization Performance by Comparing its Electrical Response with an Electrochemical SuperCapacitor.* (En proceso de evaluación: Environmental Science & Technology). **C. Santos**, E. García-Quismondo, J. Palma M.A. Anderson.
- *Self-Assembled Flexible Electrodes for Capacitive Deionization based on CNTf Metal Oxide Composites.* (Pendiente de fecha de prioridad de la patente). **C. Santos**, J.J. Vilatela, E. García-Quismondo, L. Cabanas, J. Lado, I. Vazquez.

- *Carbon based Electrode Materials for CDI. Different Methodology Criteria.*
C. Santos, J. Lado, E. García-Quismondo, J. Palma M.A. Anderson.
- Remediation of real mining drainage by reducing copper content using Capacitive Deionization technology.
C. Santos, R. Escobar, A. Pino, J. Lado, E. García-Quismondo. C. Landi.
- *Scaling-Up validation in CDI systems.*
C. Santos, J. Lado, E. García-Quismondo, J. Palma, M.A. Anderson.

Los resultados obtenidos en el marco de la presente tesis doctoral dieron lugar a la **solicitud** de la siguiente **patente**: *Electrodos de fibras de nanotubos de carbono para dispositivos de deionización capacitiva*. (En tramitación).

7.3. Conferencias

Las conferencias marcadas con el símbolo ❖ hacen referencia a aquellas contribuciones orales en las que la presente autora de la tesis participó como ponente.

- “*Desionización Capacitiva: Una tecnología para el tratamiento de aguas y el almacenamiento de energía*”. E. García-Quismondo, C. Santos, J. Palma, M.A. Anderson.

XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química.

Septiembre 2013, Santander, España.

Congreso Nacional. Contribución: Oral.

- “*On the challenge of developing Waste Water Treatment Processes: Capacitive Deionization*”. E. García-Quismondo, C. Santos, J. Palma, M.A. Anderson.

International Conference Adapt to Climate.

Marzo 2014, Chipre. Contribución: Oral.

- *“Water Desalination and Energy Storage by Capacitive Deionization: Scale-Up Validation”*.
C. Santos, E. García-Quismondo, J. Palma, M.A. Anderson.

2nd International Forum on Progress and Trends in Battery and Capacitor Technologies.
Power our future.

Abril 2014, CIC Energigune Vitoria, España.

Congreso Internacional. Contribución: Póster.
- ❖ *“Desarrollo de Materiales para Desionización Capacitiva (CDI) aplicada al Tratamiento de Aguas Residuales y Almacenamiento de Energía”*. **C. Santos**, E. García-Quismondo, J. Palma, M.A. Anderson.

XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE).

Abril 2014, La Serena, Chile.

Congreso Internacional. Contribución: Oral.
- ❖ *“Capacitive Deionization for Waste Water Re-Use: Energy Efficiency Considerations”*.
C. Santos, E. García-Quismondo, J. Palma, M.A. Anderson.

Interfaces Against Pollution. 1st CDI Symposium.

Mayo 2014, Leeuwarden, Holanda.

Congreso Internacional. Contribución: Oral.
- *“Capacitive Deionization: An Electrochemical Technique to Store Energy and Treat Water”*.
E. García-Quismondo, C. Santos, J. Palma, M.A. Anderson.

65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry.

Septiembre 2014, Lausanne, Suiza.

Congreso Internacional. Contribución: Oral.
- *“Understanding Capacitive Deionization Performance by Comparing Its Electrical Response with an Electrochemical Supercapacitor”*. E. García-Quismondo, C. Santos, J. Palma, M. A. Anderson.

227th Electrochemical Society Meeting.

Mayo 2015, Chicago, EE.UU.

Congreso Internacional. Contribución: Oral.

- *“Development and Application of Capacitive Deionization in Wastewater Treatment Plants”*.
E. García-Quismondo, C. Santos, R. Parrado, P. Lavela, C. Macias, L.C. De Pedro, M.A. Anderson.

International Conference on Capacitive Deionization and Electrosorption (CDI&E 2015).

Octubre 2015, Saarbrücken, Alemania.

Congreso Internacional. Contribución: Oral.

- ❖ *“Optimizing Energy Efficiency Parameters in Capacitive Deionization Systems”*. **C. Santos**,
E. García-Quismondo, J. Palma, M.A. Anderson.

Interfaces Against Pollution.

Septiembre 2016, Lleida, España.

Congreso Internacional. Contribución: Oral.